ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

23. BAND, HEFT 5/6

MIT 57 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1933 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Dezember 1933

Z. physikal. Ch. (B)

Printed in Germany

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM 26.80

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

W. Kuhn und *K. Bein*, Die Frage nach der absoluten Konfiguration optisch aktiver Verbindungen. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 11. 33.)

K. Clusius und *A. Perlick*, Die Unstetigkeit im thermischen und kalorischen Verhalten des Methans bei 20,4° abs. als Phasenumwandlung zweiter Ordnung. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 4. 11. 33.)

G. Joos und *K. Schnetzler*, Das Linienspektrum des Chromoxyds und die Absorptionsspektren der Chromgläser. (Eingegangen am 7. 11. 33.)

G.-M. Schwab und *W. Brennecke*, Zur Kinetik der katalytischen Hydrierung. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 4. 11. 33.)

Fortsetzung: 3. Umschlagseite

Über Energieinhalt, Teilchendimensionen und Gitterdurchbildung aktiver Berylliumoxyde.

Von

R. Fricke und J. Lüke.

(Eingegangen am 23. 8. 33.)

Bei verschiedenen Temperaturen aus metastabil kristallisiertem Berylliumhydroxyd hergestelltes *BeO* hatte einen um so höheren Energieinhalt, je niedriger die Gewinnungstemperatur war. Die gefundenen Energieunterschiede betrugen bis über 1 kcal pro Mol.

Von den Präparaten wurden streng vergleichbare Röntgenaufnahmen hergestellt und photometriert. Aus den Halbwertsbreiten liessen sich nach M. v. Laue für die hexagonalen Kriställchen kolloide Dimensionen errechnen, die um so kleiner waren, je grösser der Energieinhalt war, und zwar betrugen sie in Richtung der *a*-Achse zwischen 22 und 10 mμ und in Richtung der *c*-Achse zwischen 6 und 2 mμ.

Aus den Intensitäten der Interferenzen liess sich ermitteln, dass ausserdem die Gitterdurchbildung der energiereicheren Präparate unvollkommen war (Vorliegen „aufgerauhter“ Netzebenen).

In einer voraufgehenden Arbeit wies der eine von uns zusammen mit P. Ackermann in Fortsetzung früherer Untersuchungen[1]) nach, dass Zinkoxyde einen um so höheren Energieinhalt haben, bei je niedrigerer Temperatur und je schneller man sie durch Entwässern aus ein und demselben kristallisierten Hydroxyd herstellt[2]). Röntgenographisch konnte gezeigt werden, dass die energiereichen Oxyde gegenüber den hochgeglühten energiearmen verringerte Linienintensitäten lieferten, und zwar waren die Intensitäten um so stärker verringert, je höher die Ordnung der betreffenden Interferenz war[2]). Dieser Effekt, den man in Analogie zum Debye-Wallerschen Temperatureffekt[3]) mit einer Aufrauhung der Netzebenen bzw. mit einer noch vorhandenen „Unordnung“ des Gitters erklären kann[4]), war um so ausgesprochener, je energiereicher das Oxyd war. Das Vorliegen einer anderen Modifikation oder von Gitterweitung oder von gegenüber den energieärmeren Oxyden reproduzierbar grösseren Linienbreiten liess sich für die energiereicheren Oxyde innerhalb der Fehlergrenzen guter Debye-Aufnahmen ausschliessen.

---

[1]) R. Fricke und B. Wullhorst, Z. anorg. Ch. **205**, 127. 1932. [2]) R. Fricke und P. Ackermann, Z. anorg. Ch. **214**, 177. 1933, sowie Naturw. **21**, 366. 1933. [3]) Vgl. z. B. H. Ott im Handb. d. Experimentalphysik VII, 2, S. 55. [4]) J. Hengstenberg und H. Mark, Z. Physik **61**, 435. 1930.

Im Laufe von Interferenzversuchen mit Kathodenstrahlen, über die wir anschliessend an diese Arbeit berichten, untersuchten wir Berylliumoxyde, die bei verschiedenen Temperaturen aus metastabil kristallisiertem Berylliumhydroxyd[1]) gewonnen waren. Um die Elektroneninterferenzaufnahmen besser deuten zu können, wurden von den Oxyden, wie früher beim *ZnO*, photometrisch vergleichbare Röntgenaufnahmen hergestellt, sowie von einer Reihe der Oxyde die Lösungswärmen in Flusssäure bestimmt.

Die Präparate.

Ausgangsmaterial war Beryllium oxydatum hydricum puriss. Merck, welches das Diagramm des metastabil kristallisierten $Be(OH)_2$ lieferte. Gehalt an $Al(OH)_3$, bestimmt nach Stock, Praetorius und Priess[2]), 0·1 %. *Fe* war mit *KCNS* kaum nachweisbar.

Verschiedene Portionen dieses Materials wurden je 1 Stunde bei 400°, 500°, 600°, 800°, 1000° und 1300° geglüht. Von den so bei 400° und 800° gewonnenen Oxyden wurde der restliche Glühverlust bei 1000° bestimmt. Er betrug für das 400°-Präparat 4·41 und für das 800°-Präparat 0·58 %.

Die Lösungswärmen.

Die Messmethodik war dieselbe wie bei Fricke und Ackermann[3]). Doch verwandten wir diesmal, um eine genügend grosse Lösungsgeschwindigkeit auch des höchstgeglühten Präparates zu erreichen, 40·5 %ige Flusssäure[4]). Aus demselben Grunde calorimetrierten wir bei 30°[5]). (Der äussere Wassermantel des Calorimeters hatte dabei eine Temperatur von $\sim$32°.) Die Reaktionsperiode betrug beim höchstgeglühten Präparat 10 bis 12 Minuten, bei den anderen Präparaten weniger. Die angewandten Substanzmengen lagen um 0·5 g, die damit erhaltenen Temperaturerhöhungen lagen um 0·6°, die Wasserwerte um 850. Die Messungen wurden an den bei 400°, 800° und 1300° hergestellten Präparaten ausgeführt. Die Resultate finden sich in Tabelle 1.

---

[1]) R. Fricke und H. Humme, Z. anorg. Ch. **178**, 400. 1929. [2]) A. Stock, P. Praetorius und O. Priess, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 1578. 1925. [3]) Fricke und Ackermann, loc. cit. [4]) Einheitliche Sendung von Acidum hydrofluoricum arsenfrei Merck. [5]) Vgl. hierzu z. B. W. A. Roth und P. Chall, Z. Elektrochem. **34**, 185. 1928.

Tabelle 1.

Herstellungs-temperatur des Präparates	Wassergehalt des Präparates in Proz.	Lösungswärme pro Mol BeO in kcal	Mittel
1300°	0·00	24·31; 24·39	24·35
800°	0·58	25·25; 25·10	25·17
400°	4·41	25·59; 25·60	25·60

Man erkennt wieder deutlich die starke Zunahme der Lösungswärme mit Abnahme der Herstellungstemperatur des Oxydes, was um so auffälliger ist, als die energiereicheren Oxyde noch restliches Wasser enthielten, welches, wenn es in irgendeiner Weise gebunden war, die Lösungswärme nur herabdrücken konnte[1]).

Wenn man das restliche Wasser als zu restlichem Hydroxyd gehörig auffasst, so lässt sich bei Kenntnis der Lösungswärme des Hydroxydes eine Umrechnung auf die Lösungswärme des reinen Oxydes vornehmen[1]). Nun wurde zwar die Lösungswärme des metastabil kristallisierten Hydroxydes in der vorliegenden Arbeit nicht bestimmt. Sie lässt sich aber schätzen auf Grund der früher bei Fricke und Wullhorst bestimmten Differenz zwischen der Lösungswärme dieses Hydroxydes und der Lösungswärme des damals bei 400° hergestellten Oxydes. Die mit diesem geschätzten Wert vorgenommene Umrechnung ergibt für unser obiges 400°-Oxyd im Mittel 25·75 kcal, während die Lösungswärme des 800°-Präparates innerhalb unserer Fehlergrenze dieselbe bleibt (nur um 0·01 kcal erhöht).

Diese Umrechnung stellt auch aus dem Grunde nur eine Mindestkorrektur[2]) dar, weil die zu den gleichen Herstellungstemperaturen gehörigen Oxyde bei Wullhorst energieärmer waren. Denn Wullhorst erhitzte je 6 Stunden, während in der vorliegenden Arbeit nur je 1 Stunde erhitzt wurde. Und dass neben der Herstellungstemperatur auch die Herstellungsdauer auf die Eigenschaften der Oxyde von starkem Einfluss ist, konnte inzwischen eindeutig dargetan werden[2]). Dies wird auch der Grund dafür sein, dass jetzt der Energieunterschied zwischen dem 400°- und dem 800°-Präparat um rund 20% geringer gefunden wurde als früher zwischen dem 400°- und dem 600°-Präparat[3]).

---

[1]) Vgl. hierzu R. Fricke und B. Wullhorst, loc. cit., S. 135. [2]) R. Fricke und P. Ackermann, loc. cit. [3]) R. Fricke und B. Wullhorst, loc. cit.

Die Lösungswärmen von Tabelle 1 sind infolge der Verwendung einer wesentlich höheren Flusssäurekonzentration und einer anderen Flusssäuresorte mit den bei Wullhorst erhaltenen direkt nicht vergleichbar[1]).

Die Verdünnungswärme unserer Flusssäure mit kleinen Wassermengen wurde besonders bestimmt. Die calorimetrischen Temperaturerhöhungen für den Wassergehalt der Versuchsmengen unseres wasserreichsten Oxydes (400°) betrug danach $< 0{\cdot}001°$, lagen also unter der Fehlergrenze der Thermometerablesung.

Die röntgenographische Untersuchung.

In der bei Fricke und Ackermann geschilderten Weise wurden von allen Präparaten mit *Ni*-gefilterter *Cu-K*-Strahlung streng vergleichbare Debyeogramme hergestellt und photometriert.

Auch hier lag wieder in allen Fällen das gleiche Gitter, und zwar das des hexagonalen *BeO* vor. Eine Verschiedenheit der Ablenkungswinkel liess sich innerhalb der Genauigkeit unserer Debye-Aufnahmen nicht nachweisen. Alle Linien der verschiedenen Aufnahmen konnte man zur Deckung bringen.

a) Die Teilchendimensionen.

Jedoch zeigten sich bei den energiereichsten Präparaten im Gegensatz zum Zinkoxyd (loc. cit.) ausgesprochene, gut reproduzierbare Verbreiterungen der Interferenzen mit höheren Ablenkungswinkeln[2]).

Tabelle 2 bringt eine Übersicht über die tatsächlichen Halbwertsbreiten[3]) einer Reihe von Interferenzen der verschiedenen Präparate in Millimeter[4]). Bei den zuletzt angegebenen Interferenzen ist die Zunahme der Linienbreite bei den energiereichsten Präparaten sehr deutlich zu erkennen.

Wollte man diesen Befund durch Schwankungen der Identitätsperioden um ihren normalen Wert deuten, so würden sich aus den Verbreiterungen Abweichungen der Identitätsperioden in der Grössenordnung von $\pm 0{\cdot}5\%$ ergeben. Dieser Wert ist für ein gestörtes Gitter sehr hoch[5]).

[1]) Vgl. hierzu R. Fricke und P. Ackermann, loc. cit. [2]) In Übereinstimmung mit früheren Befunden von Fricke und Wullhorst, loc. cit., S. 138. [3]) Vgl. z. B. R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Berlin 1927, S. 296. [4]) Der Radius der Kamera betrug 28·76 mm, die Dicke der Pulverstäbchen 0·7 mm. [5]) Vgl. z. B. R. Brill, Ergebn. d. techn. Röntgenk. **2**, 118. 1931, sowie J. Hengstenberg und H. Mark, Z. Physik **61**, 442. 1930. Vgl. hierzu aber auch die Erfah-

Tabelle 2. Halbwertsbreiten.

Index	Herstellungstemperatur des Oxydes. 1300°	1000°	800°	600°[1]	500°	400°
100	$1{\cdot}1_0$	$0{\cdot}8_2$	$1{\cdot}1_0$	$0{\cdot}9_8$	$1{\cdot}2_0$	$1{\cdot}1_0$
002	$1{\cdot}0_6$	$1{\cdot}1_5$	—	$1{\cdot}1_0$	—	$1{\cdot}2_0$
101	$1{\cdot}1_5$	$0{\cdot}9_1$	$1{\cdot}2_0$	$1{\cdot}1_0$	$1{\cdot}2_0$	$1{\cdot}2_0$
102	$0{\cdot}8_2$	$0{\cdot}9_6$	$1{\cdot}0_6$	$0{\cdot}9_1$	$1{\cdot}2_0$	$1{\cdot}2_5$
110	$0{\cdot}7_5$	$0{\cdot}8_2$	$0{\cdot}9_1$	$0{\cdot}8_2$	$0{\cdot}9_1$	$0{\cdot}8_2$
103	$0{\cdot}8_6$	$0{\cdot}8_6$	$1{\cdot}0_6$	$0{\cdot}9_1$	$1{\cdot}1_1$	$1{\cdot}2_1$
112	$0{\cdot}9_6$	$0{\cdot}8_7$	$1{\cdot}1_5$	$0{\cdot}9_6$	$1{\cdot}1_1$	$1{\cdot}2_0$
203	$0{\cdot}8_2$	$0{\cdot}9_1$	$1{\cdot}1_1$	$0{\cdot}9_1$	$1{\cdot}2_0$	$1{\cdot}6_8$
210	$0{\cdot}8_6$	$0{\cdot}9_1$	$0{\cdot}9_6$	$0{\cdot}5_9$	$1{\cdot}2_0$	$1{\cdot}3_5$
211	$0{\cdot}9_1$	$0{\cdot}9_1$	$0{\cdot}9_1$	$0{\cdot}8_7$	$1{\cdot}0_6$	$1{\cdot}4_5$
212	$1{\cdot}1_5$	$1{\cdot}1_1$	$1{\cdot}2_0$	$1{\cdot}1_5$	$1{\cdot}7_3$	$2{\cdot}2_1$

Es war deshalb naheliegend anzunehmen, dass die beobachteten Linienverbreiterungen der energiereichsten Präparate auf das Vorhandensein von Kristallitchen kolloider Dimensionen zurückzuführen seien.

Für die Berechnung von Teilchengrössen aus der Linienbreite hat M. v. LAUE[2]) einen Weg angegeben, der auf alle Kristallsysteme anwendbar ist und der gestattet, die Dimensionen der Kriställchen in verschiedenen kristallographischen Richtungen zu ermitteln[3]).

Die Überlegungen v. LAUES gelten für praktisch nicht absorbierende Pulverstäbchen und sind deshalb gerade auf unsere *BeO*-Präparate gut anwendbar. In diesen war die Absorption der verwandten *Cu*-Strahlung so gering, dass auch bei guter Dunkelgewöhnung des Auges auf dem an der Austrittsstelle des direkten Strahles aus der Röntgenkamera angebrachten Leuchtschirmchen ein Schatten der 0·7 mm dicken Stäbchen nicht zu erkennen war[4]).

rungen von E. ZINTL und Mitarbeitern (E. ZINTL, A. HARDER und S. NEUMAYR, Z. physikal. Ch. (A) **154**, 94. 1931).

[1]) Das Pulverstäbchen des 600°-Präparates war etwas zu dünn ausgefallen. [2]) M. v. LAUE, Z. Krist. **64**, 115. 1926. [3]) Anwendungen der Methode bei J. BÖHM und F. GANTER, Z. Krist. **69**, 17. 1928, sowie J. HENGSTENBERG und H. MARK, Z. Krist. **69**, 271. 1928, ferner bei R. BRILL (siehe die folgende Anmerkung). [4]) R. BRILL entwickelte eine Methodik, welche die Anwendung der Berechnung nach v. LAUE auch auf absorbierende Präparate gestattet. Vgl. R. BRILL, loc. cit., sowie Z. Krist. **68**, 387. 1928 und **75**, 217. 1930, weiter R. BRILL und H. PELZER, Z. Krist. **72**, 398. 1929; **74**, 147. 1930 und Z. techn. Phys. **10**, 663. 1929. Herrn Dr. R. BRILL, Ludwigshafen-Oppau, danken wir für sehr wertvolle Hinweise zum Thema Teilchengrösse.

Für die Berechnungen zu dem bei BeO vorliegenden hexagonalen System ergibt sich aus v. LAUES Gleichungen unter Verwendung von BRAVAIS-Achsen:

$$\eta_{hkl} = \frac{\lambda}{4\pi}\sqrt{\frac{\left(\frac{4}{3 m_1 a^2}\right)^2\left[(h+k)^2 + \frac{1}{4}(h^2+k^2)\right] + \left(\frac{l}{m_2 c^2}\right)^2}{\frac{4}{3a^2}(h^2+k^2+hk) + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}\,. \tag{1}$$

In dieser Gleichung bedeuten a und c die Längen der Identitätsperioden in der a- bzw. c-Richtung, m_1 und m_2 die Zahl von Identitätsperioden, welche die Ausdehnung des Kriställchens in der a- bzw. c-Richtung bestimmen, also die gesuchten Grössen. η ist eine Masszahl, welche sich nach v. LAUE in folgender Weise aus der Linienbreite ergibt:

$$\eta = \frac{1}{3{\cdot}6\,\pi}\left[\frac{b}{R}\cos\vartheta - \frac{R}{b}\left(\frac{\pi r}{R}\right)^2\cos^3\vartheta\right]. \tag{2}$$

Hierin bedeuten: b die Halbwertsbreite der Linie auf dem Film, R den Radius der Röntgenkammer und r den Radius des Präparates[1]). ϑ ist der Glanzwinkel (entsprechend einem Viertel des gegenseitigen Abstandes zweier zusammengehöriger Interferenzen auf dem Film).

Für Interferenzen $00l$ oder $hk0$ entfällt aus Gleichung (1) m_1 bzw. m_2, so dass man dann aus η m_2 bzw. m_1 berechnen kann. Von da aus gelangt man weiter über Interferenzen hkl zu dem anderen m-Wert.

Die Berechnungen wurden an den Linien mit den höchsten Ablenkungswinkeln durchgeführt, weil dort die Berechnungen gegen die unvermeidlichen Fehler der Halbwertsbreitenbestimmung am unempfindlichsten sind (vgl. hierzu auch die Fehlerdiskussion weiter unten). Die Resultate finden sich in Tabelle 3.

Tabelle 3.

	m_1 aus 210					
Gewinnungstemperatur des Präparates	1300°	1000°	800°	600°	500°	400°
m_1	81	72	65	54[2])	42	37
	m_2 aus 212 und obigen m_1-Werten					
Gewinnungstemperatur des Präparates	1300°	1000°	800°	600°	500°	400°
m_2	13	10	10	10	6	5

Man ersieht aus der Tabelle den Abfall der Dimensionen der Kristallite bei den tieferen Herstellungstemperaturen. Gleichzeitig erkennt man, dass die Abmessungen der Kriställchen in Richtung der

[1]) d. h. des Stäbchenquerschnittes. [2]) Interpolierter Wert.

c-Achse erheblich kleiner waren als in Richtung einer a-Achse. Hiermit steht in Übereinstimmung, dass nach Tabelle 2 für nahe beieinanderliegende ϑ-Werte die Verbreiterungsgänge bestimmter Interferenzen durchweg um so stärker sind, je mehr sich die betreffende Netzebene nach 0 0 1 hinneigt.

Die absoluten Dimensionen der Kriställchen ergeben sich durch Multiplikation von m_1 und m_2 mit a ($2{\cdot}69_3$ Å) bzw. c ($4{\cdot}37_0$ Å[1])). Es resultieren so in der a-Richtung Durchmesser zwischen 220 und 100 und in der c-Richtung zwischen 60 und 20 Å.

Prüft man die m_2-Werte unter Zugrundelegung obiger m_1-Werte an Hand anderer Interferenzen nach, so bleiben die Resultate der Grössenordnung nach erhalten. So ergibt sich aus 211 für das 1300°- und das 400°-Präparat $m_2 = 12$ bzw. 9 und aus 203 für das 800°- und das 400°-Präparat $m_2 = 19$ bzw. 10.

Durch Aussuchen eines anderen, von den kristallographischen Hauptrichtungen abweichenden Koordinatensystemes liessen sich die vorhandenen Diskrepanzen vielleicht noch beseitigen, wodurch zugleich eine genauere Darstellung der Begrenzungsflächen der Kriställchen erreicht würde[2]). Eine solche eingehendere Berechnung erschien aber für uns zwecklos aus folgenden Gründen:

Teilchendimensionen mit mehr als 50 Identitätsperioden (m_1) entsprechen schon sehr kleinen Verbreiterungen. Die Dimensionen der über 600° erhitzten Oxyde sind deshalb an sich schon nur sehr ungenau zu bestimmen. Weiter war die Zahl der für die Berechnungen zur Verfügung stehenden Interferenzen auch bei den energiereicheren Präparaten nur auf einige mit den höchsten Ablenkungswinkeln beschränkt, was sehr genauen Berechnungen ganz allgemein im Wege stand.

Ausserdem war wegen der Verwendung einer gewöhnlichen Debye-Kamera-Blende mit $1{\cdot}2$ mm weiten Bohrungen und von 55 mm Länge zu erwarten, dass die Linienbreiten auf dem Film etwas grösser waren, als sie bei Einhaltung der für ganz exakte Berechnungen nach v. Laue einzuhaltenden Bedingungen[3]) sein dürfen. Auch auf Grund der weiter unten nachgewiesenen Gitterstörungen waren eventuell leichte zusätzliche Linienverbreiterungen zu erwarten. Aus beiden Gründen sind die berechneten Dimensionen sicher alle etwas zu klein, und zwar um so mehr, je geringer die Verbreiterung an sich ist.

[1]) P. P. Ewald und C. Hermann, Strukturbericht, Erg.-Bd. 1931, S. 117. [2]) R. Brill, Z. Krist. **75**, 220. 1930. [3]) J. Hengstenberg und H. Mark, Z. Krist. **69**, 272. 1928.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass die verwendete Rechenmethode an sich schon nicht die am häufigsten vorkommenden Teilchendimensionen liefert, sondern etwas kleinere[1]).

Aus diesen Gründen begnügen wir uns hier damit, aus unseren Berechnungen den Schluss zu ziehen, dass zum mindesten bei unseren energiereicheren Oxyden bestimmte Kristallitdimensionen, und zwar insbesondere die in Richtung der c-Achse, ins kolloide Gebiet fielen und mit steigendem Energieinhalt der Präparate kleiner wurden, sowie, dass die Ausdehnung der Kriställchen in Richtung der c-Achse erheblich kleiner war als in Richtung einer a-Achse.

In der nachfolgenden Arbeit von Fricke und Lüke werden wir sehen, dass Kathodenstrahlbeugungsversuche an sehr dünnen Schichten unserer Oxyde in der Tat das Vorliegen von auf der c-Achse senkrecht stehenden Kristallplättchen bewiesen und ausserdem weitere Belege dafür erbrachten, dass die oben berechneten Teilchendimensionen für die hoch erhitzten Präparate zu klein sind. Es erscheint aber danach vollkommen gesichert, dass die oben gefundenen Linienverbreiterungen nicht auf Gitterstörungen beruhten.

b) Der Ordnungszustand der Gitter.

Will man den zwischen den verschiedenen BeO-Präparaten gefundenen Energieunterschied durch die oben festgestellten Teilchengrössenunterschiede erklären, so fällt sofort auf, dass wir zwischen dem 1300°- und dem 800°-Präparat einen grösseren Energieunterschied (0·82 kcal) fanden als zwischen dem 800° und dem 400°-Präparat (0·57 kcal), trotzdem zwischen den beiden ersten Präparaten zuverlässig reproduzierbare Unterschiede der Halbwertsbreiten noch kaum vorhanden waren. Es lag infolgedessen die Vermutung nahe, dass der wesentlichste Grund für den erhöhten Energieinhalt der bei tieferer Temperatur gewonnenen Oxyde, ähnlich wie früher beim Zinkoxyd, schlechte Gitterdurchbildung sei.

Die Verhältnisse lagen jetzt etwas komplizierter als früher beim Zinkoxyd. Dort waren keine reproduzierbaren Unterschiede der Linienbreiten auf den Aufnahmen der verschiedenen Präparate vorhanden, so dass die Gitterstörungseffekte rein zutage traten[2]). Hier dagegen waren beide Effekte voneinander zu trennen.

---

[1]) J. Hengstenberg und H. Mark, loc. cit. [2]) R. Fricke und P. Ackermann, loc. cit.

Für diese Trennung gingen wir von folgender einfachen Überlegung aus: Die bei Kristallitchen kolloider Dimensionen auftretenden Linienverbreiterungen sind eine Folge schlechterer Vernichtung der Strahlung, welche von den Streuzentren des Kriställchens unter Winkelbereichen ausgestrahlt wird, die der „scharfen“ Interferenzlinie benachbart sind. Die pro Atom ausgestrahlte Gesamtintensität ist also in diesem Falle nicht kleiner, sondern grösser als im Falle der „scharfen“ Interferenz[1]). Da nun unsere Pulverstäbchen alle so hergestellt waren, dass sie bei gleichem Durchmesser dieselbe Menge Oxyd enthielten[2]), so hätte bei Vorliegen ungestörter Gitter die insgesamt pro Interferenzlinie ausgesandte Strahlung mit kleiner werdender Kolloiddimension zunehmen müssen. Messbar konnten diese Vergrösserungen allerdings nur solange bleiben, als die Linienverbreiterungen noch nicht so gross wurden, dass ein beträchtlicher Anteil der Linienschwärzungen in der kontinuierlichen Untergrundschwärzung verschwand. Das war aber bei unseren mässigen Verbreiterungen sicher noch nicht der Fall.

Für die Stichhaltigkeit dieser Überlegung war von Bedeutung, dass komplizierende Absorptionseffekte[3]) bei unserem Material praktisch nicht in Frage kamen (vgl. oben).

Fand man nun statt der nach obigem zu erwartenden Zunahme, wie früher beim *ZnO*, eine Abnahme der Intensitäten mit zunehmendem Energieinhalt des Präparates, so war der Schluss auf Vorliegen von Gitterstörungen erlaubt, wenn die Abnahme der Intensität bei einer höheren Ordnung stärker war als bei einer niederen der gleichen Interferenz.

Es wurden nun an Hand unserer Photometerkurven die Intensitäten der verschiedenen Linien ausgemessen, und zwar durch Planimetrieren der unter den einzelnen Interferenzmaxima liegenden Flächen. (Ein Vergleich der Intensitäten an Hand der Höhe der Maxima, wie er früher beim *ZnO* ausgeführt wurde, kam hier wegen der verschiedenen Linienbreiten selbstverständlich nicht in Frage.)

Einen Überblick über die so gemessenen Intensitäten bringt Tabelle 4. Die in der Tabelle nicht ausgefüllten Intensitäten liessen sich nur sehr unsicher vermessen.

---

[1]) Näheres hierzu bei M. v. LAUE, loc. cit. [2]) R. FRICKE und P. ACKERMANN, loc. cit. [3]) C. G. DARWIN, Phil. Mag. **43**, 800. 1922. Bei unseren sehr wenig absorbierenden Präparaten (vgl oben) lagen die mikroskopisch noch sichtbaren Primärteilchen alle unter 10^{-4} cm.

Tabelle 4. Intensitäten.

Index	Darstellungstemperatur des Präparates. 1300°	1000°	800°	600°	500°	400°
100	58·9	—	52·7	53·2	38·4	33·0
002	—	52·8	53·2	41·8	35·0	22·0
101	63·8	51·5	—	52·0	44·0	30·4
102	20·6	17·0	—	15·7	11·5	8·7
110	35·7	—	31·1	24·0	25·2	14·6
103	33·3	30·2	31·6	22·8	18·4	8·1
202	3·0	2·2	2·1	2·0	1·5	0·8
203	16·2	—	14·5	9·5	7·7	6·1
210	5·2	—	4·6	2·6	3·0	—
211	7·8	—	5·1	3·5	2·4	—
212	31·3	27·3	26·5	—	17·5	14·0

Wie man aus der Tabelle erkennt, nimmt die Intensität der Interferenzen mit abnehmender Gewinnungstemperatur bzw. zunehmendem Energiereichtum der Oxyde stark ab.

Für den Rückschluss auf Gitterstörungen ist ausser diesem Befund noch sehr wesentlich die Feststellung des gegenüber einer niederen Ordnung relativ stärkeren Abfalles der Intensität der höheren Ordnungen ein und derselben Interferenz[1]). Man ersieht aus der Tabelle, dass der Intensitätsabfall der 101-Interferenzen mit zunehmendem Energieinhalt ein geringerer ist als derjenige der 202-Interferenzen, dass also der jeweilige Intensitätsabfall von 101 nach 202 hin um so stärker ist, je energiereicher das Präparat. Die Verhältnisse der Intensitäten von 101 zu 202 sind für die verschiedenen Präparate:

1300°	1000°	600°	500°	400°
21·2	23·4	26·0	29·2	38·0

Trotzdem die Intensitäten von 202 sich nur ungenau vermessen liessen, erscheint der für Gitterstörungen („Aufrauhung" der Netzebenen) charakteristische Gang der Intensitätsverhältnisse damit sichergestellt.

Es ist somit durch unsere Untersuchungen dargetan, dass der höhere Energieinhalt der bei tieferer Temperatur hergestellten Berylliumoxyde auf grosser Oberflächenentwicklung und, voraussichtlich in der Hauptsache, auf unvollkommener Gitterdurchbildung beruht[2]).

[1]) J. Hengstenberg und H. Mark, Z. Physik **61**, 435. 1930. [2]) Es sei hier erwähnt, dass M. Zachariasen bereits 1926 (Z. physikal. Ch. **119**, 201.) bei einem *BeO*-Präparat, welches bei 400° aus basischem *Be*-Carbonat gewonnen war, den unserigen entsprechende Interferenzeffekte fand, die er rein auf Grund besonderer Kleinheit der Kristallite deutete. Eine quantitative Auswertung war damals noch nicht möglich.

Beide Befunde konnten, wie wir in der folgenden Arbeit sehen werden, durch Kathodenstrahlaufnahmen weiter gestützt werden.

Es sei schliesslich noch erwähnt, dass wir ebenso wie früher beim Zinkoxyd, dem höchstgeglühten Oxyd soviel von dem als Ausgangsmaterial dienenden kristallisierten Hydroxyd beimischten, dass der Wassergehalt der Mischung dem des energiereichsten (400°-)Präparates entsprach, und dann davon eine mit den anderen Debyeogrammen vollkommen vergleichbare Aufnahme herstellten. Diese ergab praktisch ganz die Intensitätsverhältnisse und Linienbreiten des 1300°-Präparates und daneben deutlich sichtbare schwache Linien des Hydroxydes.

Auf die Bedeutung der von uns nachgewiesenen Bildung verschieden energiereicher Oxyde für die Beurteilung von an Hydroxyden gemessenen Zersetzungsdrucken haben wir bereits früher hingewiesen [1]. Wir gedenken an anderer Stelle darauf zurückzukommen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir zu grossem Dank verpflichtet, weil sie vorstehende Arbeit sowohl durch Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (Lüke), als auch durch Überlassung von Apparaten ermöglichte.

Herrn Kollegen ten Bruggencate vom hiesigen Astronomischen Institut danken wir dafür, dass er uns das grosse Zeiss'sche Photometer für unsere Messungen zur Verfügung stellte.

[1] R. Fricke und B. Wullhorst, loc. cit., S. 139; R. Fricke und H. Severin, Z. anorg. Ch. **205**, 287. 1932.

Greifswald, Anorg. Abtl. d. Chem. Inst. d. Univ.
6. August 1933.

Elektroneninterferenzversuche an aktiven Berylliumoxyden.

Von

R. Fricke und **J. Lüke.**

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 8. 33.)

Die Aufnahme von Kathodenstrahlinterferenzen an den in der vorhergehenden Abhandlung näher beschriebenen *BeO*-Präparaten verschiedenen Energieinhaltes ergab einen Orientierungseffekt auf der als Unterlage dienenden, sehr feinen Kollodiummembran, der anzeigte, dass die Kriställchen auf der *c*-Achse senkrecht stehende Plättchen vorstellen.

Die photometrische Auswertung der Aufnahmen zeigte, dass die Intensitäten der Interferenzen mit steigender Herstellungstemperatur der Präparate zuerst zu und dann wieder abnahmen, und zwar war die Zunahme besonders stark bei den höheren Interferenzordnungen. Dieses Resultat wurde damit gedeutet, dass die bei tiefer Temperatur hergestellten Präparate eine schlechte Gitterdurchbildung, die hoch geglühten aber eine für Elektroneninterferenzaufnahmen schon zu grosse Teilchendicke besitzen.

Alle Befunde entsprechen den an den gleichen Präparaten röntgenographisch ermittelten, welche in der vorhergehenden Abhandlung mitgeteilt werden.

Die in der voraufgehenden Arbeit untersuchten *Be*-Oxyde wurden weiterhin mit Kathodenstrahlen untersucht[1]).

Apparatur und Aufnahmemethodik.

Die verwendete Elektronenröhre[2]) ist in Fig. 1 wiedergegeben. Sie bestand aus dem mit Wolframglühkathode versehenen gläsernen Entladungsrohr A, dem Blendenkörper B und dem Untersuchungsraum C. Das Entladungsrohr war mit einer Glas-Metallverschmelzung

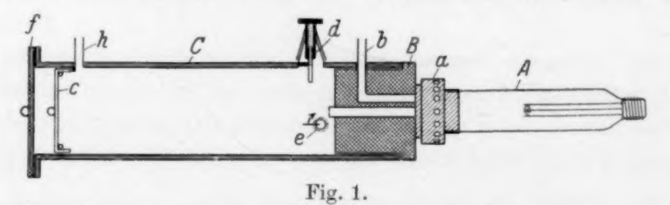


Fig. 1.

[1]) Vgl. hierzu die zusammenfassenden Darstellungen von H. Mark und R. Wierl, Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie (B) **21**, 4. 1931, sowie F. Kirchner, Ergebn. d. exakt. Naturw. **11**, 64. 1932. [2]) Die von F. Kirchner (Ann. Physik V, **11**, 741. 1931) angegebene Röhre ist für den Bau der unsrigen zum Teil als Vorbild genommen worden.

von C. H. F. Müller, Hamburg, an ein mit Flansch versehenes Metallstück angeschlossen, welches nach Zwischenlegung eines Bleiringes durch ein Ott-Sellmayr-Gewinde (*a*) hochvakuumdicht an den Blendenkörper angedrückt wurde.

Der Blendenkörper *B* war ein massiver Messingzylinder von 75 mm Länge und 92 mm Durchmesser. Er hatte einen 12 mm weiten Pumpansatz (*b*), der zum Kathodenraum führte. Die Bohrung für den Kathodenstrahl hatte 10 mm Durchmesser und war beiderseitig durch Bleiblenden abgeschlossen. Die kathodenseitige Bleiblende hatte einen Durchmesser von 0·5 mm, die andere von 0·2 mm.

Zur besseren Justierung des Kathodenstrahles diente ein kleiner provisorisch aussen auf *B* aufgesetzter Magnet.

Der Untersuchungsraum *C* bestand aus einem Messingrohr von 400 mm Länge, 92 mm Innendurchmesser und 5 mm Wandstärke, in dessen eines Ende der Blendenkörper fest (mit Hartlot) eingelötet war. Das andere Ende von *C* war mit einem breiten Flansch versehen, auf den zwei wahlweise benutzbare 10 mm dicke Messingdeckel so gut eingeschliffen waren, dass sie, mit etwas Ramsayfett bestrichen, durch blosses Auflegen einen hochvakuumdichten Verschluss bildeten. Der eine hatte eine 65 mm weite Öffnung, welche durch Einkitten einer innen mit einer feinen Sidotblendeschicht versehenen dicken Glasplatte, die als Leuchtschirm diente, verschlossen war. Der andere war ein einfacher Deckel (*f*) und diente zum Verschluss des Rohres nach Einsetzen des Filmhalters.

Der Filmhalter (*c*) bestand aus einem einseitig durch einen Boden verschlossenen Messingring, der genau in *C* eingepasst war und darin bis zu einem Anschlag vorgeschoben werden konnte. Aussen hatte der Ring eine Reihe von tiefen Rillen, um die Evakuierung des zwischen ihm und dem Abschlussdeckel liegenden Raumes zu erleichtern. Der Film wurde durch einen Federring, der sich von innen an den Messingring anlehnte, gegen den Boden des Filmhalters gedrückt. An der Aussenseite besass der Boden des Filmhalters einen dicken Messingknopf, an dem man ihn nach der Aufnahme bequem aus *C* wieder herausziehen konnte.

Der Präparathalter *d* bestand aus einer auf einen Tubus von *C* eingeschliffenen geschlossenen Messinghaube, welche innen mit einer Schraubenmutter über einen losen, mit Schraubengewinde versehenen Messingstab lief. Dieser besass eine Führungsrinne, welche über eine innen vorstehende Nase des Tubus lief, so dass der Messingstab sich

stets in einer bestimmten Lage befand. Durch Drehen an der Schliffhaube konnte man dann den Messingstab vor- und rückwärts bewegen. An seinem unteren Ende besass dieser ein Loch zum Einsetzen des Haltestiftchens der Drahtringe (vgl. unten).

Um ausgeglichenere Interferenzen zu erhalten, wurden vermittels dieser Vorrichtung die zu durchstrahlenden Membranen während der Aufnahmen quer durch den Kathodenstrahl geführt [1]).

Die Entfernung des Präparates vom Film betrug 250 mm. Vermittels des Schliffes *e* konnte, wenn erwünscht, eine Metallklappe vor die Objektblende gedreht werden. Hiervon wurde vor jeder Aufnahme während des „Trainierens" der Röhre Gebrauch gemacht [2]).

Dicht vor der Stelle, wo in *C* der Film sass, war an *C* ein zweiter Pumpansatz (*h*) angebracht. Dies hatte sich als zweckmässig erwiesen, weil der Film stets eine besondere Gasquelle vorstellt.

Die Pumpansätze führten über 10 mm weite Tombakschläuche zu einer zweistufigen Gaedeschen Stahlpumpe von Leybold mit einer Sauggeschwindigkeit von 10 Liter/Sekunde. Als Vorpumpe diente eine zweistufige rotierende Ölpumpe von Pfeiffer.

Die Hochspannungsanlage bestand aus Transformator, Röhrengleichrichter und einem grossen Kondensator zum Ausgleich der Spannungsschwankungen.

Die Spannung wurde direkt sekundärseitig gemessen vermittels eines statischen Kilovoltmeters, mit dem von einem der Röhre parallel geschalteten Widerstand von 250 Megohm beliebige Spannungen abgegriffen werden konnten. Diese Vorrichtung gestattete eine bequeme Spannungskontrolle während der Belichtungen.

Die verwandten Spannungen lagen um 25 kV herum, die Stromstärken um 0·3 mA, die Belichtungszeiten um 2 Minuten. Eine besondere Kühlung der Röhre war bei diesen Arbeitsdaten nicht erforderlich.

Vorbereitung der Präparate für die Aufnahmen.

Die zu untersuchenden Oxyde wurden in dünnster Schicht auf eine extrem dünne Kollodiummembran gebracht, welche von einem feinen Drahtring von 3 bis 5 mm Durchmesser gehalten war.

Die Membran wurde hergestellt durch Aufbringen eines Tropfens einer ~ 0·1%igen Lösung von Kollodium [2]) in Alkohol—Äther auf

[1]) Vgl. hierzu auch F. Trendelenburg, Naturw. **20**, 655. 1932. [2]) Merck pro analysi. [2]) Die Metallklappe lud nicht so weit aus, wie in der Zeichnung angegeben, so dass Kollisionen mit dem Präparat ausgeschlossen waren.

Wasser[1]). Die entstehende Membran hatte einen Durchmesser von etwa 20 mm und eine Dicke $< 10^{-6}$ cm. Sie wurde mit dem Drahtring aufgefischt, der überstehende Rand mit einem Drähtchen abgestreift und das Wasser grösstenteils mit Filtrierpapier fortgenommen. Anschliessend wurde die Membran an der Luft getrocknet. Hierbei pflegte immer eine Reihe von Membranen zu zerreissen.

Die Elektroneninterferenzen der Kollodiummembranen bestanden aus drei verwaschenen Ringen, von denen der innerste relativ kräftig war. Dieser störte aber auch nicht, weil er einen geringeren Durchmesser besass als der innerste *BeO*-Ring (9 bzw. 16 mm).

Die zur Untersuchung gelangende Substanz wurde in ausgekochtem Wasser suspendiert (etwa 1:500). Hierbei liessen sich die energiereicheren (bei tiefer Temperatur hergestellten) Oxyde viel schwieriger fein aufteilen, als die energiearmen. Erstere zeigten ein starkes Bestreben sich zusammenzuballen, welches sich aber durch Spuren von CO_2 vermindern liess.

Von den Suspensionen wurde je 1 Tropfen (Grösse ausprobiert) auf eine Membran gebracht. Nach dem Verdunsten des Wassers blieb das Oxyd, wie mikroskopisch festgestellt wurde, als ziemlich gleichmässig verteilte Schicht zurück. Eine Reihe von Membranen wurde aber jedesmal durch die Oberflächenspannung des Wassertropfens zerrissen[2]).

Die Resultate.

Die Indizierung der gefundenen Interferenzen gestaltete sich, weil ein bekanntes Gitter vorlag, sehr einfach auf Grund der bekannten Beziehung, dass sich für gleiche Netzebenenabstände die sinus der Glanzwinkel verhalten müssen, wie die zugehörigen Wellenlängen. Hierzu brauchte man nur von einer Tabelle der sin ϑ nach einer Röntgenuntersuchung des betreffenden Gitters mit bekannter Strahlung auszugehen[3]). Die richtige Durchführung der Indizierung lieferte dann einen konstanten Wert für die dem betreffenden Kathodenstrahl zuzuordnende Wellenlänge. Der so errechnete Wert war genauer als der nach der DE BROGLIEschen Beziehung $\lambda = \sqrt{\frac{150}{v}}$ aus der verwandten Spannung berechnete, weil letztere so exakt nicht messbar war.

[1]) Vgl. hierzu auch F. KIRCHNER, loc. cit. [2]) Vgl. hierzu auch F. KIRCHNER, loc. cit. [3]) Z. B. W. ZACHARIASEN, Z. physikal. Ch. **119**, 201. 1926. Dort ist der Glanzwinkel mit $\frac{\vartheta}{2}$ bezeichnet.

Tabelle 1 bringt die Indizierung einer Aufnahme, bei der die substanzbeladene Membran senkrecht durchstrahlt wurde.

Tabelle 1.

ϑ	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^7$	Indices
0° 58·95′	294	1 0 0
1° 41·7′	875	1 1 0
1° 57·2′	1162	2 0 0
2° 34·9′	2029	2 1 0
2° 55·8′	2613	3 0 0

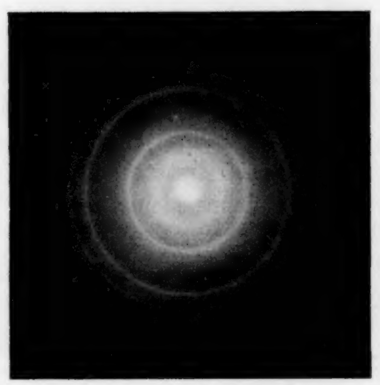


Fig. 2.

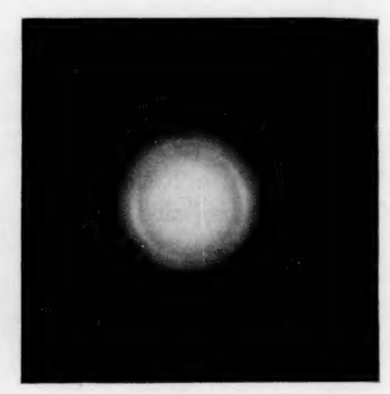


Fig. 3.

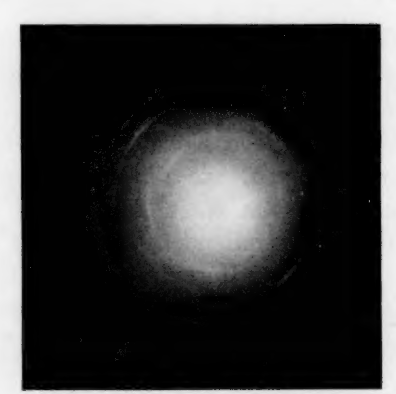


Fig. 4.

Die zu dieser Aufnahme gehörige Wellenlänge betrug 0·080 Å.

1. Wie man sieht, gehören alle bei dieser Aufnahme gefundenen Indices der Zone 001 an. Derselbe Befund wurde bei allen anderen Aufnahmen mit senkrechter Durchstrahlung der Membran erhoben.

Wenn dieser Befund so zu erklären war, dass die *BeO*-Kriställchen alle in der Weise auf der Membran lagen, dass ihre *c*-Achse auf der Membran senkrecht stand, so mussten bei Durchstrahlung der Membran in anderer Richtung weitere Interferenzen auftreten und gleichzeitig alle Interferenzringe sich in Faserdiagramminterferenzen ähnliche Häufungsbezirke auflösen[1]). Das war auch tatsächlich der Fall. Fig. 2 bis 4 bringen Elektroneninterferenzaufnahmen an dem bei 800° aus metastabil kristallisiertem $Be(OH)_2$ hergestellten *BeO*. Bei Fig. 2 wurde die Membran senkrecht durchstrahlt, bei Fig. 3 war sie um $\sim 10°$ und bei Fig. 4 um $\sim 45°$ gegen den Strahl geneigt.

Die Indizierung der in Fig. 4 vorkommenden Interferenzen ist in Tabelle 2 wiedergegeben. Die zu dieser Aufnahme gehörige Wellenlänge betrug 0·067 Å. Infolgedessen liegen die ϑ- und $\sin^2\vartheta$-Werte zu den einzelnen Interferenzen etwas anders als bei Tabelle 1.

Tabelle 2.

ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^7$	Indices	ϑ	$\sin^2\vartheta \cdot 10^7$	Indices
0° 56·3′	268	1 0 0	2° 6·3′	1349	2 0 2
1° 3·6′	342	1 0 1	2° 23·4′	1739	2 0 3
1° 22·6′	577	1 0 2	2° 29·2′	1882	2 1 0
1° 37·6′	806	1 1 0	2° 48·6′	2404	3 0 0
1° 52·6′	1073	2 0 0	2° 52·6′	2540	2 1 3
1° 54·2′	1103	1 1 2			

Dass die auf Röntgenaufnahmen sehr kräftigen Interferenzen 002 und 103 auch bei der Neigung um 45° noch nicht auftreten, ist eine weitere Stütze für die angenommene Orientierung.

Durch diese Befunde ist sichergestellt, dass die *BeO*-Kriställchen sich tatsächlich mit den 001-Flächen parallel zur Membran gelagert hatten. Dies konnte nur dann der Fall sein, wenn die Kriställchen die Form von auf der *c*-Achse senkrecht stehenden Plättchen hatten. Die Befunde stehen somit in bester Übereinstimmung zu den Abmessungen der Kriställchen, welche in der voraufgehenden Arbeit aus den Verbreiterungen der Röntgeninterferenzlinien nach M. v. Laue berechnet wurden.

2. Für die vergleichende Untersuchung der verschieden energiereichen Berylliumoxyde wurden bei senkrechter Durchstrahlung der Membran unter möglichst gleichartigen Bedingungen Aufnahmen hergestellt, entwickelt und photometriert.

Eine Übersicht über die Photometerkurven einer unserer Aufnahmereihen gibt Fig. 5.

[1]) Vgl. F. Kirchner, Ergebn. d. exakt. Naturw. **11**, 64. 1932.

Aus dieser ist folgendes abzulesen:

Die Interferenzintensitäten nehmen vom energiereichsten (400°-) Präparat aus zu, durchlaufen beim 800°-Präparat ein Maximum und nehmen dann wieder ab, um beim 1300°-Präparat besonders klein zu werden.

Nach den in der voraufgehenden Arbeit geschilderten Röntgenuntersuchungen kann dieser Befund im Prinzip wohl nur so gedeutet werden, dass die energiereichsten Präparate wegen ihrer Gitterstörungen und die höchstgeglühten Präparate wegen ihrer zu dicken Kriställchen[1]) nur relativ schwache Interferenzen geben. Die optimalen Bedingungen für die Elektroneninterferenzen liegen dann bei den mittleren Glühtemperaturen.

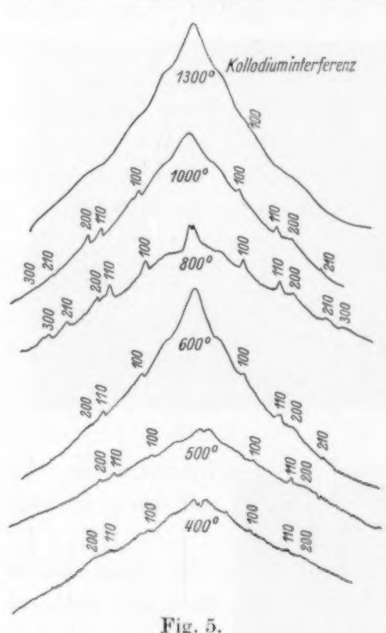


Fig. 5.

In Übereinstimmung mit dieser Auffassung steht insbesondere die auffallend geringe Intensität der Interferenzen höherer Ordnung (200) bei den energiereicheren Präparaten, welche auch an den relativen Intensitäten von 200 auf Fig. 6 und 7 zu sehen ist. Diese zeigen aus einer Versuchsreihe genommene Aufnahmen an dem bei 800° bzw. 400° hergestellten Präparat.

Andererseits sind die in der vorhergehenden Abhandlung aus den Breiten der Röntgeninterferenzlinien berechneten Dimensionen der Kriställchen in der c-Richtung auch beim höchstgeglühten Präparat immer noch zu klein, um das fast vollständige Verschwinden der Elektroneninterferenzen beim 1300°-Präparat zu erklären[1]). Es sei deshalb an das in der vorhergehenden Abhandlung bereits Gesagte und hier Bestätigte erinnert, dass die Teilchengrössenberechnungen nach M. v. Laue in unserem Falle Werte lieferten, die für unsere hochgeglühten Präparate sicher erheblich kleiner sind als die Dimensionen der am häufigsten vorkommenden Kriställchen.

---

[1]) F. Kirchner, Ann. Physik, loc. cit.

Es sei schliesslich noch darauf aufmerksam gemacht, dass sich unter einer grösseren Zahl von Aufnahmen eines bestimmten energiereichen Präparates stets einige wenige mit relativ höheren Linienintensitäten befanden. Dieser zu den stets gleichmässigen Röntgenaufnahmen gegenteilige Befund findet seine Erklärung darin, dass die Elektronenstrahlaufnahme nur durch Interferenz an relativ sehr wenigen Kriställchen zustande kommt, während die Röntgenaufnahme jeweils über eine sehr grosse Zahl von Kriställchen ausmittelt. Da in den betreffenden Präparaten ganz sicher sehr verschieden gut durchgebildete Kriställ-

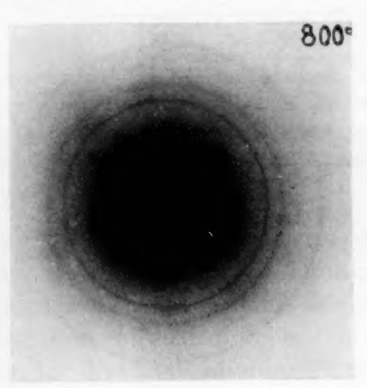


Fig. 6.

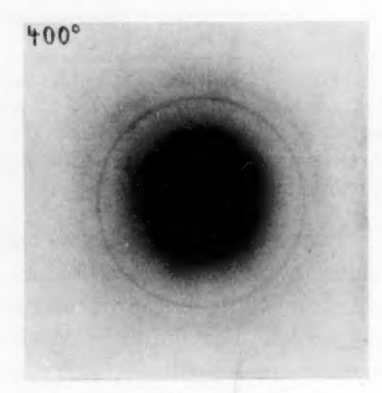


Fig. 7.

chen vorhanden sind, können die Elektronenstrahlaufnahmen infolgedessen nicht so gleichmässig ausfallen wie die Röntgenaufnahmen.

Einigermassen zuverlässige Messungen der Halbwertsbreiten sind nach den Photometerkurven der energiereicheren Präparate leider nicht möglich.

Auch die Durchführung vorstehender Untersuchung wurde von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft durch Gewährung des zur vorhergehenden Abhandlung bereits erwähnten Stipendiums an den einen von uns (Lüke) und durch Überlassung von Apparaten und Konstruktionsmaterial ermöglicht. Wir sagen dafür unseren herzlichsten Dank!

Die Möglichkeit zur Benutzung des Photometers verdanken wir wieder unserem Astronomen Herrn Dr. ten Bruggencate.

Greifswald, Anorg. Abteilung des Chemischen Institutes der Universität.

8. August 1933.

Untersuchungen über die K-Röntgenabsorptionsspektren von stereoisomeren Verbindungen. I[1]).

XII. Über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und K-Röntgenabsorptionsspektren[2]).

Von

Otto Stelling.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 9. 33.)

Verbindungen vom Typus $(MeA_4YCl)X$ sind auf ihre Cl-Röntgenabsorptionsspektren untersucht. Wenn $Y = Cl$ oder Br ist, sind die Spektren für die trans- bzw. cis-Verbindung verschieden, während sie, wenn Y eine über Stickstoff koordinierte Gruppe ist, gleich sind. Die sogenannten Dichrochloride sowohl von Co wie von Cr sind studiert.

Schon vor längerer Zeit[3]) hat der Verfasser nachgewiesen, dass die beiden stereoisomeren Dichloro-tetrammin-cobalti-Salze etwas verschiedene Röntgenabsorptionsspektren des Chlors geben. Wie bekannt, geben solche Verbindungen, die Chlor in dem komplexen Ion enthalten, sogenannte doppelte Absorptionskanten, und die langwelligste von diesen zeigt nun eine Abhängigkeit von dem räumlichen Bau des Moleküls. Diese Abhängigkeit ist nunmehr weiter untersucht worden, worüber hier kurz berichtet wird. Zwei verschiedene Faktoren sind studiert worden, und zwar erstens die Einwirkung einer Veränderung des Anions und zweitens die einer Veränderung des Baues des Kations.

I. Untersuchungen von Verbindungen mit konstantem Kation aber verschiedenen Anionen.

Aus der Tabelle 1, wo die untersuchten Verbindungen zusammengestellt sind, geht hervor, dass man in sämtlichen Fällen für dasselbe Kation dieselbe Wellenlänge der weichen Kante findet, ganz unabhängig davon, ob als Anion Chlorid-, Nitrat- oder sogar das zweiwertige Dithionation vorhanden ist. Die kurzwellige Kante wird indessen weicher für die Chloride. Dies hängt sicherlich damit zu-

---

[1]) Bildet gleichzeitig die III. Mitt. der Reihe „Röntgenspektroskopische Studien von komplex-chem. Strukturproblemen". II. Mitt. Z. physikal. Ch. (B) **16**, 303. 1932. [2]) XI. Mitt. Z. physikal. Chem. (B) **19**, 462. 1932. [3]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 650. 1927.

sammen, dass man in diesem Falle eigentlich drei Kanten erwarten kann und zwar zwei für die nichtionogenen Chloratome und eine dritte für das Cl-Anion. So wäre z. B. für $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ zu erwarten: 4383 und 4392 X.E. entsprechend dem zugehörigen Nitrat und ungefähr 4384·8 X.E. für das Chlorion entsprechend der Kante von $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$. Der Wellenlängenunterschied zwischen den kurzwelligen Kanten ist jedoch zu klein, um mit der verwendeten Methodik die Kanten trennen zu können.

Tabelle 1.

Substanz	λ_1 in X.E.	λ_2 in X.E.
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	4391·8	4384·6
$[Co(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$	91·7	84·0
1 : 6 $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl \cdot H_2O$ [1])	92·3	84·0
1 : 6 $[Co(NH_3)_4Cl_2]NO_3$ [1])	91·8	82·6
1 : 6 $[Co(NH_3)_4Cl_2]_2S_2O_6$ [1])	92·0	82·8
1 : 6 $[Co\,en_2Cl_2]Cl$	91·9	83·9
1 : 6 $[Co\,en_2Cl_2]NO_3$	91·5	83·2
1 : 6 $[Co\,en_2Cl_2]_2S_2O_6$	91·5	83·2
1 : 2 $[Co\,en_2Cl_2]Cl$	90·6	83·9
1 : 2 $[Co\,en_2Cl_2]NO_3$	90·6	82·9
1 : 2 $[Co\,en_2Cl_2]_2S_2O_6$	90·6	82·9

Wir können somit mit ziemlicher Sicherheit behaupten, dass für die Wellenlängen der Absorptionskanten von komplex gebundenem Chlor nur der Bau des komplexen Ions von Bedeutung ist.

II. Untersuchungen von Verbindungen mit verschieden gebautem komplexem Ion.

Zuerst untersuchten wir die Einwirkung einer Veränderung des in das komplexe Ion eingehenden Amins. Wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, bewirkt eine Vertauschung von vier NH_3-Molekülen in $[Co(NH_3)_5Cl]$ gegen en (d. h. $CH_2NH_2-CH_2NH_2$) eine Verschiebung der beiden Kanten gegen kürzere Wellen, während der entsprechende Austausch in den Dichloroverbindungen keinen Einfluss hat.

Der Einfluss einer Variation des Zentralatoms ist schon in anderem Zusammenhang teilweise diskutiert worden[2]). Über weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet wird demnächst berichtet werden.

---

[1]) Ältere Werte vgl. Mitt. VI dieser Reihe. [2]) Vgl. X. Mitt. Z. physikal. Ch. (B) **16**, 303. 1932.

Tabelle 2.

Substanz	λ_1 in X.E.	λ_2 in X.E.
$[Co(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$	4391·7	4384·0
1 : 6 $[Co\,en_2(NH_3)Cl]S_2O_6$	90·8	83·2
1 : 2 $[Co\,en_2(NH_3)Cl]S_2O_6$	90·6	82·9
1 : 6 $[Co(NH_3)_4Cl_2]_2S_2O_6$	92·0	82·8
1 : 6 $[Co\,en_2Cl_2]_2S_2O_6$	91·5	83·2
1 : 2 $[Co(NH_3)_4Cl_2]_2S_2O_6$	90·2	82·8
1 : 2 $[Co\,en_2Cl_2]_2S_2O_6$	90·6	82·9

Wir kommen schliesslich zu den interessantesten Variationen, das ist die von einer der in die Diacidoverbindungen eingehenden Acidogruppen und zwar sowohl von deren Natur wie von deren relativem Abstand zum *Cl*-Atom. Eine Reihe Verbindungen des Typus $[CoA_4YCl]X$ ist somit untersucht worden und die Resultate in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Substanz	Trans		Cis	
	λ_1 in X.E.	λ_2 in X.E.	λ_1 in X.E.	λ_2 in X.E.
$[Co(NH_3)_4Cl_2]_2S_2O_6$	4392·0	4382·8	4390·2	4382·8
$[Co\,en_2Cl_2]NO_3$	91·5	83·2	90·6	82·9
$[Co\,en_2ClBr]_2S_2O_6$	91·9	83·1	90·5	82·7
$[Co\,en_2ClNO_2]NO_3$	90·1	82·9	89·8	81·5
$[Co\,en_2Cl(NCS)]SCN$	90·6	83·1	90·6[1]	82·7[1]
$[Co\,en_2ClNH_3]S_2O_6$	90·6	83·2	90·6	82·9

Lassen wir zuerst *Y* konstant, d. h. vergleichen wir die verschiedenen cis-, trans-Verbindungen so finden wir, dass mit Ausnahme von den Nitroverbindungen überall die kurzwellige Kante innerhalb der Messfehler konstant ist, während die langwellige Kante von den Dichloro- und Chloro—Bromo-Verbindungen für die trans-Salze weicher ist als für die entsprechenden cis-Salze.

Wenn dagegen *Y* variiert wird, finden wir für alle cis-Salze (wieder mit Ausnahme von der $Cl-NO_2$-Verbindung) dieselben Wellenlängen, während wir dagegen die trans-Salze in zwei Gruppen einteilen können, einerseits die Dihalogenosalze und andererseits diejenigen mit an Stickstoff koordinierten Gruppen. Leider ist das chemisch prä-

[1]) Diese Werte gelten für das Dithionat.

parativ gut studierte Material auf diesem Gebiet sehr klein, sonst wäre es sehr interessant gewesen, diese Regelmässigkeit weiter zu verfolgen.

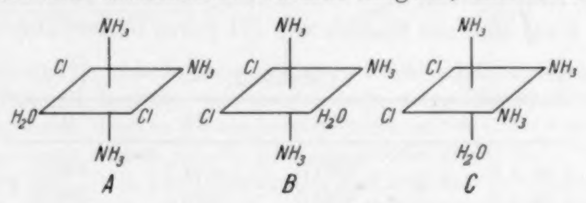
Die gefundene Veränderung der Absorptionsspektren besteht somit einfach darin, dass in den Dihalogeno-tetramminsalzen die langwellige Kante der trans-Reihe weicher ist als diejenige der cis-Reihe. Den einzigen Unterschied im Molekelbau bilden ja die verschiedenen zwischenatomaren Abstände, und man dürfte behaupten können, dass dem grösseren Abstand zwischen den Halogenatomen eine weichere Kante entspricht. Hierbei sind indessen die zwischenmolekularen Kräfte nicht berücksichtigt, was wohl in diesem Falle auch nicht notwendig ist, da die verschiedenen Verbindungen sehr gleichartig sind. Gemäss der früher aufgestellten Theorie, wonach die weiche Kante durch einen Elektronenübergang von dem K-Niveau in das in dem Atom unbesetzte M-Niveau zustande kommt, müsste die gefundene Tatsache bedeuten, dass in den erwähnten trans-Verbindungen die „Elektronenaffinität" grösser ist als in den entsprechenden cis-Verbindungen, wo die Cl-Atome sich somit mehr dem Ionenzustand nähern sollten. Dies stimmt ja auch mit der leichteren Hydrolysierbarkeit der cis- gegenüber den trans-Salzen überein[1]).

Hinzugefügt sei auch, dass die gemachte Gruppeneinteilung in halogeno- und stickstoff-koordinierte Verbindungen sich, wie bekannt, auch in der Farbe der Salze wiederfindet, denn die Halogenosalze sind grün (trans) und violett (cis), während die übrigen gelb-braun-rot sind.

Die schon erhaltenen Resultate lassen sich, obwohl sie theoretisch nicht erklärt werden können, doch für das Studium einiger komplexchemischer Probleme verwenden. Hier soll nur die vermeintliche Stereoisomerie der Kobalt- und Chrom-dichrochloride behandelt werden.

III. Über die isomeren Formen der $[Co(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]Cl$.

Von einer Verbindung der erwähnten Formel sind nach der Theorie von Werner drei raumisomere Formen möglich, und zwar folgende:



[1]) Eigentlich müsste man ja hier die Abspaltungsenergien des Chlors von dem komplexen Ion vergleichen, was indessen noch nicht möglich sein dürfte.

Experimentell werden wirklich auch drei Modifikationen erhalten, wovon die eine jedoch sehr instabil ist. Das gewöhnliche Dichrochlorid, die sogenannte grau-grüne Form (hier mit I bezeichnet), erhält man aus $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ durch Behandlung mit HCl. Aus seiner Lösung kristallisiert diese Verbindung nach Zusatz von konzentrierter HCl in kleinen Anteilen in Form sehr beständiger, stark dichroitischer (rot-grün) Kristalle. Wird dagegen zu der Lösung viel HCl auf einmal zugesetzt, entsteht eine dünnblätterige, nicht dichroitische Modifikation (II)[1], die sehr unbeständig ist und schon beim Waschen mit Alkohol zersetzt wird.

Von Werner ist diese Verbindung in einer dritten, stabilen Modifikation (III), die sogenannte graue Form, über blau-graues $[Co(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]_2SO_4$ als aschgraues Pulver dargestellt worden.

Ob es sich bei diesen drei Modifikationen wirklich um Stereoisomerie handelt, ist doch zweifelhaft. Der Farbenunterschied zwischen I und III ist zwar gross, verschwindet aber beinahe ganz bei der Pulverisierung, und II ist bis jetzt gar nicht im ganz reinen Zustand erhalten. Werner selbst schreibt I der Formel A zu, während für III die Formel B angenommen wird. Dann bleibt für II nur die Formel C übrig. Diese Zuordnung von I und III wird von Matsuno[2] durch absorptionsspektroskopische Untersuchungen und durch Diskussionen über ihre Entstehung bestätigt. Aber auch die letzten Untersuchungen geben keinen sicheren Beweis, weshalb ich die Substanzen röntgenspektroskopisch untersucht habe, und zwar im festen Zustande. Untersuchungen der Lösungen von diesen Substanzen haben eigentlich keine Beweiskraft, denn es treten beim Lösen Veränderungen ein. Aus der Tabelle 4 geht hervor, dass es zwischen I und II keinen Unterschied gibt. Dies ist auch verständlich, denn wenn sie auch wirklich stereoisomere Verbindungen wären, dann hätte II sich sicher während der Aufnahme der Spektren zersetzt. Schwieriger ist es festzustellen, ob wirklich eine Differenz zwischen I und III existiert. Zwar sind die Kanten von III etwas härter, aber der Unter-

Tabelle 4.

	I[1]	II	III
λ in X.E.	4391·5	4391·7	4391·0
λ in X.E.	4383·6	4383·4	4383·2

[1]) Vgl. Jörgensen, Z. anorg. Ch. **14**, 418. 1897; **17**, 475. 1898. [2]) Matsuno, J. Coll. of Science Tokyo **41**, Art. 10. 1921.

schied zwischen den langwelligen Kanten der beiden Modifikationen ist bedeutend weniger ausgeprägt als was man aus den obigen Messungen erwarten könnte. Sicher lässt sich nichts Bestimmtes sagen. Jedoch darf man behaupten, dass, wenn es sich wirklich um stereoisomere Formen handelt, dann muss die I trans und die III cis sein, in vollkommener Übereinstimmung mit den obenerwähnten früheren Resultaten.

IV. Über die isomeren Formen der $[Cr(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]Cl$.

Hier müssen genau in derselben Weise wie beim Kobalt drei isomere Formen existieren. Es scheint, als hätte wirklich auch SEEMAN[2]) sämtliche darstellen können. Sie werden aus $[CrO_4(NH_3)_3]$ dargestellt, und zwar die dichroitische, rot-violette Modifikation (I) durch Lösen in verdünnter, die graue (II) dagegen durch Lösen in konzentrierter HCl. Modifikation III, die grün sein soll, erhielt SEEMAN aus I durch Erwärmen mit Salzsäure bei 60°. Trotz mehrerer Versuche ist es mir nicht gelungen, diese Form darzustellen, und da sie ausserdem sehr instabil sein soll, habe ich sie unberücksichtigt gelassen[3]).

SEEMAN hebt hervor, dass die Isomerie sicher sterisch ist, kann aber eine Zuordnung zu den theoretisch möglichen Formen nicht machen. Da indessen die Co- und Cr-Verbindungen im allgemeinen sehr ähnlich in der Farbe und dem allgemeinen Aussehen sind, dürfte man annehmen können, dass die dichroitischen Modifikationen beider Reihen in der Konfiguration übereinstimmen und so auch die grauen. Durch röntgenspektroskopische Messungen, die in der Tabelle 5 zusammengestellt sind, ergibt sich unzweideutig, dass die dichroitische Modifikation I die Cl-Atome in trans-Stellung hat, während sie in der

Tabelle 5.

Substanz	λ_1 in X.E.	λ_2 in X.E.
$[Cr(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]Cl$ I . . .	4389·7	4383·6
$[Cr(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]Cl$ II . . .	4388·9	4383·6

[1]) Früher sind für diese Substanz bedeutend weichere Kanten angegeben. Dies rührt daher, dass mit der früher verwendeten schlechteren Photometrieranordnung nicht gefunden wurde, dass die Kanten nicht vollkommen rein sind. Eine Neuphotometrierung der alten Platten gab die jetzt angegebenen Neuwerte. [2]) SEEMAN, Diss. Freiburg 1910. [3]) SEEMANS Angaben sind auch sehr unvollkommen, denn man sucht vergebens nach einer Angabe von der HCl-Konzentration, Reaktionszeit usw. Man erhält nun die Aufgabe: „Man löst 2 g Modifikation I in HCl usw.“ (vgl. auch RIESENFELD und SEEMAN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4229. 1909).

grauen (II) die entsprechende cis-Konfiguration einnehmen müssen, genau so wie wir es oben für die *Co*-Verbindungen als möglich anführten.

V. Experimentelles.

Die röntgenspektroskopische Methodik ist genau dieselbe gewesen, die früher mehrfach beschrieben worden ist. Bei der Darstellung der Präparate habe ich die Vorschriften der Literatur befolgt. Obwohl mehrmals kleinere Veränderungen gemacht worden sind, gehe ich wegen Raumersparnis nicht näher darauf ein. Die Analysenresultate gehen aus der Tabelle 6 hervor. Das vollständige röntgenspektroskopische Material habe ich in der Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 6.

Substanz	% *Co* ber.	% *Co* gef.	
		trans	cis
$[Co\,en_2Cl_2]Cl$ [1])	20·63	20·49	19·51
$[Co\,en_2Cl_2]NO_3$ [1])	18·88	18·82	18·85
$[Co\,en_2Cl_2]_2S_2O_6$ [1])	17·86	17·85	17·84
$[Co\,en_2ClBr]_2S_2O_6$ [2])	15·75	15·69	15·62
$[Co\,en_2ClNO_2]NO_3$ [3])	18·29	18·16	18·41
$[Co\,en_2Cl(NCS)]SCN$ [4])	17·72	17·63	—
$[Co\,en_2Cl(NCS)]_2S_2O_6$ [4])	16·74	—	16·79
$[Co\,en_2Cl(NH_3)]S_2O_6$ [3])	15·07	15·18	—
$[Co\,en_2Cl(NH_3)]S_2O_6 + 1\,H_2O$ [5])	14·44	—	14·43
$[Co(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]Cl$ [6]) I	25·16	25·26 [7])	
$[Co(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]Cl$ II	25·16	25·21	
$[Co(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]Cl$ III	25·16	25·06	
$[Cr(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]Cl$ [8]) I	22·86 [9])	22·72	
$[Cr(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]Cl$ II	46·81 [10])	46·70	

[1]) A. WERNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 1733. 1901; **45**, 3296. 1912. Vgl. A. USPENSKY und K. TSCHIBISOFF, Z. anorg. Ch. **164**, 329. 1927. JÖRGENSEN, J. pr. Ch. (2) **39**, 23. 1889; **41**, 440. 1890. [2]) A. WERNER, Lieb. Ann. **386**, 117. 1911. Die trans-Verbindung scheint am besten durch Erhitzen von $[Co\,en_2(H_2O)Cl]Br_2$ dargestellt zu werden. [3]) A. WERNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 1733. 1901. [4]) Die trans-Verbindung nach A. WERNER, Lieb. Ann. **386**, 118. 1911. Die cis-Verbindung erhält man am besten nach R. v. ARX (Diss. Zürich 1919). [5]) A. WERNER, Lieb. Ann. **386**, 170. 1911. [6]) I und II (grau-grüne Formen) nach JÖRGENSEN, Z. anorg. Ch. **14**, 418. 1897; **17**, 475. 1898. Vgl. J. MEYER, G. DIRSKA, F. CLEMENS, Z. anorg. Ch. **139**, 357. 1914. III (graue Form) A. WERNER, Z. anorg. Ch. **15**, 157. 1897. [7]) Nach Trocknen bei 100°. [8]) SEEMAN, Diss. Freiburg. RIESENFELD und SEEMAN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4229. 1909. [9]) *Cr*-Gehalt. [10]) *Cl*-Gehalt anstatt *Co*-Gehalt.

Tabelle 7.

Substanz	Platte Nr.	a_1	a_2	Mittelwert		λ_1	λ_2
				a_1	a_2		
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	„ältere“ 1013	0·13 0·14	0·58 0·59	0·13	0·55	4391·8	4384·6
$[Co(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$	ältere 1016	0·14 0·14	0·58 0·59	0·14	0·58	4391·7	4384·0
1:6 $[Co\,en_2Cl_2]Cl$.	ältere 948 949	0·10 0·14 0·13	0·55[1] 0·59 0·60	0·13	0·59	4391·9	4383·9
1:6 $[Co\,en_2Cl_2]NO_3$	992 993 1011	0·15 0·16 0·14	0·63 0·64 0·61	0·15	0·63	4361·5	4383·2
1:6 $[Co\,en_2Cl]_2S_2O_6$	997 998	0·14 0·15	0·64 0·63	0·15	0·63	4391·5	4383·2
1:2 $[Co\,en_2Cl_2]Cl$.	ältere 1003 1005	0·20 0·20 0·19	0·59 0·59 0·58	0·20	0·59	4390·6	4383·9
1:2 $[Co\,en_2Cl_2]NO_3$	994 995	0·21 0·20	0·65 0·65	0·20	0·65	4390·6	4382·9
1:2 $[Co\,en_2Cl_2]_2S_2O_6$. . . .	999 1000	0·19 0·20	0·65 0·66	0·20	0·65	4390·6	4382·6
1:6 $[Co\,en_2ClBr]_2S_2O_6$. . .	985 986	0·13 0·14	0·64 0·64	0·13	0·64	4391·9	4383·1
1:2 $[Co\,en_2ClBr]_2S_2O_6$. . .	941 942 988	0·21 0·22 0·21	0·64 0·67 0·65	0·21	0·66	4390·5	4382·7
1:6 $[Co\,en_2ClNO_2]NO_3$ . .	939 940 951	0·23 0·24 0·23	0·65 0·65 0·68	0·23	0·65	4390·1	4382·9
1:2 $[Co\,en_2ClNO_2]NO_3$ . .	937 938 950	0·25 0·25 0·25	0·74 0·73 0·73	0·25	0·73	4389·8	4381·5
1:6 $[Co\,en_2Cl(NCS)]SCN$.	946 947 987	0·19 0·21 0·19	0·65 0·65 0·64	0·20	0·64	4390·6	4383·1
1:2 $[Co\,en_2Cl(NCS)]_2S_2O_6$.	996 976 981	0·20 0·20 0·19	0·86 0·65 0·65	0·20	0·66	4390·6	4382·7
1:6 $[Co\,en_2Cl(NH_3)]S_2O_6$.	952 953 956 977	0·18 0·21 0·19 0·19	0·61 0·63 0·63 0·64	0·19	0·63	4390·8	4383·2
1:2 $[Co\,en_2Cl(NH_3)]S_2O_6$.	955 973 991	0·20 0·21 0·19	0·64 0·65 0·64	0·20	0·65	4390·6	4382·9

[1]) Diese Platten sind nicht gut.

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Substanz	Platte Nr.	a_1	a_2	Mittelwert a_1	Mittelwert a_2	λ_1	λ_2
$[Co(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]Cl$ I .	ältere	0·15	0·59				
	967	0·15	0·61	0·15	0·61	4391·5	4383·6
	968	0·16	0·61				
	1019	0·16	0·62				
$[Co(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]Cl$ II .	964	0·14	0·61	0·14	0·62	4391·7	4383·4
	965	0·14	0·63				
$[Co(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]Cl$ III .	982	0·18	0·63				
	983	0·18	0·64	0·18	0·63	4391·0	4383·2
	1017	0·18	0·61				
	1018	0·16	0·63				
$[Cr(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]Cl$ I. .	976	0·26	0·60				
	980	0·24	0·60	0·25	0·61	4389·7	4383·6
	989	0·25	0·63				
	990	0·26	0·64				
$[Cr(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]Cl$ II. .	969	0·30	0·60				
	970	0·30	0·61	0·30	0·61	4388·9	4383·6
	971	0·29	0·61				

Zusammenfassung.

1. Die Cl-Röntgenabsorptionskanten von kationisch komplexgebundenem Chlor wird nicht von den Anionen beeinflusst, sofern diese nicht Cl sind. Dann wird sie verschoben, was wahrscheinlich auf eine Verschmelzung von zwei Kanten beruht.

2. Die Einwirkung des Baues des komplexen Ions, in das das absorbierende Cl-Atom eingeht, ist studiert worden. Am meisten markant ist die Einwirkung der Stereoisomerie, die sich nur bei den Dihalogenosalzen bemerkbar macht, dagegen nicht bei den Chloro-Nitro- oder Chloro-Isorhodanatosalzen.

3. Die Konfiguration der vermeintlich stereomeren Formen von Chrom- und Kobalt-Dichrochlorid wird studiert.

Die ökonomische Unterstützung dieser Arbeit verdanke ich der Nobel-Stiftung d. Kungl. Svenska Vet. Akad. Meinem Assistenten Fil. Mag. G. Björling, der sowohl bei der Darstellung der Präparate wie bei den Aufnahmen der Röntgenspektren mitgearbeitet hat, danke ich auch bei dieser Gelegenheit herzlichst.

Lund, Chemisches Institut der Universität.

Geräte für röntgenographische Feinstrukturuntersuchung.

Von

W. E. Schmid.

(Aus dem Laboratorium für Röntgen-Werkstoff-Prüfung der Siemens & Halske A.-G., Abteilung für elektrische Messinstrumente.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 9. 33.)

Die verschiedenen Gesichtspunkte für die Konstruktion technischer Feinstrukturgeräte werden anhand eines Beispieles besprochen.

Die röntgenographische Feinstrukturuntersuchung hat sich im letzten Jahrzehnt zum unentbehrlichen und vielseitigen Hilfsmittel auf den verschiedensten Gebieten der wissenschaftlichen und technischen Materialforschung entwickelt. Es ergibt sich hieraus ein Bedürfnis nach geeigneten, den Anforderungen des technischen Laboratoriums angepassten Aufnahmegeräten. Bei der Konstruktion derselben sind vor allem drei Punkte zu berücksichtigen:

1. Abkürzung des Zeitaufwandes,
2. Vereinfachung der Handhabung,
3. Anpassungs- und Ausbaufähigkeit.

1. Abkürzung des Zeitaufwandes.

a) Anordnung von Kammern und Röhre.

Nach einem Vorschlag von Davey[1]) wird die Röntgenröhre mit vertikaler Achse und horizontaler Anodenfläche angeordnet. Es kann so eine grössere Zahl von Aufnahmekammern gleichzeitig belichtet werden, die unter einem flachen Winkel von etwa 10° bis 15° radial um die Röhre aufgestellt werden. In Deutschland sind verschiedene Apparatetypen nach diesem Prinzip entwickelt worden[2]).

b) Ausblendung.

Die Belichtungsdauer der einzelnen Aufnahmen lässt sich durch geeignete Anordnung und Form der Strahlenblende und des Röhrenfokus herabsetzen. Versuche zu einer theoretischen Erfassung dieser

1) W. P. Davey, Gen. Electr. Rev. **1922**, 565 und **1926**, 127. 2) Siehe z. B. R. Berthold, Z. Metallk. **20**, 350. 1928.

Zusammenhänge sind von G. KURDJUMOW[1]) und von W. BUSSE[2]) angestellt worden. Die Vielzahl der Voraussetzungen lässt jedoch eine allgemeingültige Lösung nicht zu.

Für Aufnahmen nach dem Verfahren von DEBYE-SCHERRER, das wegen seiner überwiegenden praktischen Bedeutung in dem Vordergrund unserer Betrachtungen steht, wird von beiden Autoren übereinstimmend eine Anordnung der Blenden nach Art der Fig. 1 empfohlen: ein schmaler, mit seiner Längskante parallel zur Präparatachse gerichteter Eingangsspalt B_1 blendet ein bandförmiges Strahlenbündel aus. Ein zweiter Spalt B_2, dessen Breite so gross ist, dass das Präparat

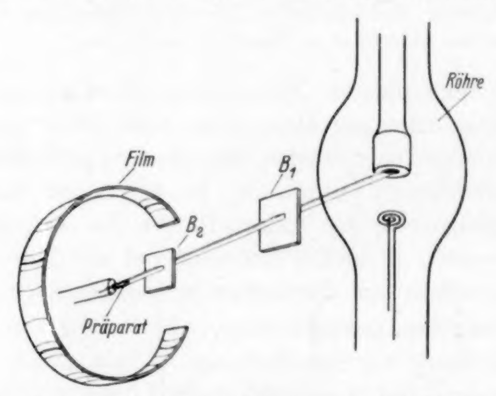


Fig. 1. Anordnung der DEBYE-SCHERRER-Kammer an einer Röhre mit kreisförmigem Brennfleck. B_1 und B_2 Schlitzblenden.

zu beiden Seiten von der Strahlung umspült wird, beschränkt das bestrahlte Präparatstück in seiner Längsrichtung. Die optimalen Abmessungen der Blendenspalte sind je nach Art der gestellten Anforderungen verschieden.

c) Form des Brennfleckes.

Die günstigste Form des Brennfleckes ergibt sich durch Projektion der Eintrittsblende auf die Anodenfläche. Liegen Eintrittsspalt und Präparat in einer zur Fokusfläche senkrechten Ebene, so finden wir für den Brennfleck die Form eines langgestreckten Rechteckes. Bei gleichzeitiger Belichtung von vier Kammern (gemäss Abschn. 1a) muss dann ein kreuzförmiger Brennfleck verwandt werden. Jede

[1]) G. KURDJUMOW, Z. Physik **43**, 921. 1927. [2]) W. BUSSE, Z. Physik **63**, 227. 1930; **66**, 285. 1930.

Kammer nützt dabei etwas mehr als die Hälfte der strahlenden Fläche aus.

Eine vorteilhaftere Anordnung ergibt sich[1]), wenn wir Eintrittsspalt und Präparat parallel zur Anodenfläche richten und den Brennfleck unter dem üblichen Winkel von 10° bis 12° anvisieren (vgl. Fig. 1). Eine Rechteckblende vom Kantenverhältnis 6 : 1, wie sie praktisch mit bestem Erfolg verwendet wird[2]), projiziert sich so auf die Anodenfläche als Quadrat. Man kann so mit guter Näherung einen normalen kreisförmigen Brennfleck verwenden, so dass für alle rund um eine Röhre angeordneten Kammern gleichmässig die gesamte Fokusfläche wirksam wird.

Durch Form und Anordnung der Blenden ist eine bestimmte Divergenz des Primärstrahlenbündels gegeben. Der Brennfleck kann deshalb um so kleiner, die Ausnutzung der Röhre um so vorteilhafter gestaltet werden, je näher man Blendensystem und Präparat an die Anode heranbringt. Man hat diesem Gesichtspunkte bei der Röhrenkonstruktion besonders Rechnung zu tragen.

d) Spezial-Röntgenröhre.

Am günstigsten liegen die Verhältnisse bei den nicht abgeschmolzenen Metall-Röntgenröhren. Die Aufnahmekammer kann unmittelbar an die mit Aluminiumfolie abgespannten Strahlenaustrittsfenster angenähert werden. Da diese Röhren aber einer besonderen Pumpanlage bedürfen, wird heute meist den bequemeren abgeschmolzenen Röhren der Vorzug gegeben.

Bei unmittelbarer Annäherung der geerdeten Aufnahmekammern treten hier häufig, insbesondere bei höheren Betriebsspannungen und geerdeter Anode, Aufladungen der Röhrenwandung auf, die die Röhre gefährden können. Fig. 2 zeigt als Beispiel eine Spezial-Röntgenröhre (Siemens & Halske), bei der dieser Übelstand durch besondere Ausbildung der Anode beseitigt wurde. Der Brennfleck liegt im Inneren eines topfförmigen Anodenkörpers (vgl. auch Fig. 4), der durch einen Metallzylinder verlängert die Kathode überfängt. Die Röntgenstrahlung tritt aus dem Anodentopf durch vier mit Metallfolie abgespannte Bohrungen. Da die Folien nicht vakuumdicht zu sein brauchen,

[1]) W. Busse, loc. cit. M. A. Bredig, Z. Physik **65**, 430. 1930. [2]) W. Busse errechnet bei mässigen Schärfeansprüchen in bezug auf innerste und äusserste Linien ein Kantenverhältnis von 6 : 1. Bei Verwendung noch schlankerer Rechtecke werden gerade diese für die Auswertung wichtigsten Linien unscharf.

können sie ausserordentlich dünn sein. Sie bestehen bei Kupferanoden aus Nickel (Absorption der K_β-Strahlung), bei anderen Anodenmaterialien aus Beryllium.

Anode und Kathode sind in einem zylinderförmigen Glaskörper eingeschlossen, auf den für den Strahlenaustritt vier LINDEMANN-Fenster aufgeschmolzen sind. Ein äusserer Metallmantel schützt die Fenster vor mechanischer Beschädigung. Die Röhre stellt demnach eine Art Metall-Röntgenröhre dar, die in einen Glaskörper eingeschmolzen wurde[1]). Die Anode wird im Betrieb mit Erde verbunden

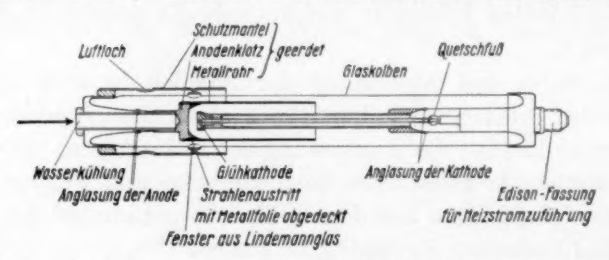


Fig. 2. Schnitt durch eine Siemens-Feinstrukturröhre mit Elektronenschutz.

(Kühlung aus der Wasserleitung!). Die Glaswandung ist damit gegen alle hochspannungsführenden Teile und gegen Aufladungen durch Elektronen vollkommen abgeschirmt. Die Aufnahmekammern können deshalb bis zu den höchsten praktisch erforderlichen Betriebsspannungen von 90 kV Scheitelwert unmittelbar an die Strahlenaustrittsfenster herangebracht werden.

e) Eintrittsblenden im Inneren der Röhre.

Um eine weitere Verbesserung der Röhrenausnutzung und Abkürzung der Belichtungszeit zu ermöglichen, wurden Versuche angestellt, die Eintrittsöffnung des Blendensystems unmittelbar an den Brennfleck ins Innere der Röhre zu verlegen. Dabei zeigte sich, dass bei scharf begrenztem kreisförmigem Brennfleck und Parallelstellung des Präparates gemäss der in Abschn. c) empfohlenen Anordnung für normale DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen auf eine besondere Eintrittsblende überhaupt verzichtet werden kann. Ein Kreisfokus von 5 mm

---

[1]) Im Rahmen der bekannten medizinischen Röhrentypen kann die Konstruktion als Kombination einer geerdeten Strahlenschutzanode mit dem Siemens-Multix-Prinzip aufgefasst werden (vgl. A. UNGELENK und JOH. WIEHR, Z.V.D.I. **74**, 431. 1930).

Durchmesser erscheint unter der perspektivischen Verkürzung als Ellipse mit den Achsen 5 und 0·8 mm und wirkt so selbst als Eingangsspalt der Kammer.

f) Beispiele.

Um die praktische Wirksamkeit der verschiedenen Massnahmen zur Abkürzung der Belichtungszeit klarzulegen, wurde an einem Kupferdraht von 0·4 mm Durchmesser eine Reihe von Diagrammen mit wechselnder Kammer- und Blendenanordnung aufgenommen. Die

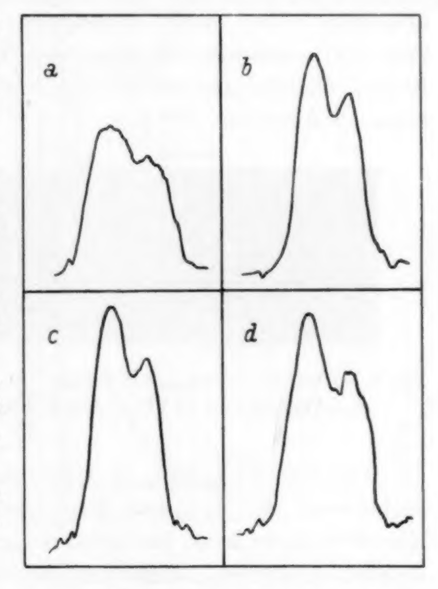


Fig. 3. Vergleich der Belichtungszeit und Linienschärfe für verschiedene Anordnungen einer DEBYE-SCHERRER-Kammer. Photometerkurven durch die Linie (0 2 4) von Kupfer mit Kupferstrahlung.

a Präparat quer zur Anodenfläche. Abstand d. Kammer vom Brennfleck 100 mm. Eintrittsblende 1 × 3 mm. Belichtungszeit 30 Minuten.

b Anordnung der Kammer wie bei *a*. Eintrittsblende 0·5 × 3 mm. Belichtungszeit 45 Minuten.

c Präparat parallel zur Anodenfläche. Abstand der Kammer vom Brennfleck 100 mm, keine Eintrittsblende. Belichtungszeit 15 Minuten.

d Anordnung wie bei *c*. Abstand der Kammer vom Brennfleck 50 mm. Belichtungszeit 5 Minuten.

Dicke des Präparates wurde dabei absichtlich verhältnismässig klein gewählt, um Veränderungen der Linienschärfe möglichst klar hervortreten zu lassen. Als Strahlenquelle diente eine Röntgenröhre der oben beschriebenen Bauart mit Kupferanode und eingebautem Nickelfilter, die mit Wechselspannung von 48 kV Scheitelwert bei 12 mA belastet wurde („Halbwellenbetrieb"). Die Expositionsdauer wurde jeweils so gewählt, dass alle Diagramme eine ungefähr gleiche, sehr kräftige Schwärzung zeigten.

Zum Vergleich der Linienschärfe sind in Fig. 3 Photometerkurven dargestellt, die jeweils quer durch die äusserste Linie (0 2 4) mit dem Zeissschen Registrierphotometer aufgenommen wurden. Auf eine Wiedergabe der Röntgenogramme selbst wurde verzichtet, da die Reproduktion gerade das Wesentliche nicht erkennen lässt.

Das zur Photometerkurve 3a gehörige Röntgendiagramm wurde mit einem Abstand von 100 mm zwischen Brennfleck und Eintrittsblende aufgenommen, entsprechend der bei Röhren älterer Bauart günstigstenfalls zulässigen Anordnung. Präparat und Blendenspalt lagen in einer zur Anodenfläche senkrechten Ebene. Der Abstand zwischen Präparat und Eingangsspalt betrug 50 mm. Bei einer Spaltbreite von 1 mm ist, wie die Photometerkurve zeigt, nur eine schwache Andeutung der durch das K_α-Dublett bedingten Linienaufspaltung zu erkennen. Erst nach Verengung der Eintrittsblende auf 0·5 mm (Fig. 3b) erscheinen die äussersten Interferenzen deutlich als Doppellinien. Gleichzeitig erhöht sich aber die Belichtungszeit von 30 auf etwa 45 Minuten.

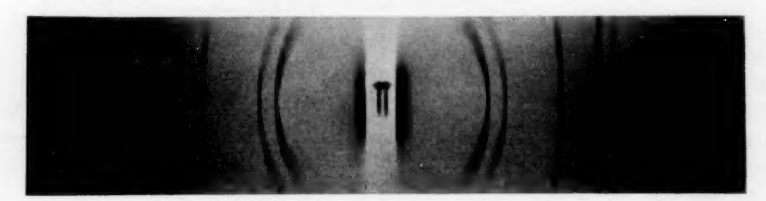


Fig. 4. Debye-Scherrer-Aufnahme von Kupferdraht 1 mm Durchmesser mit Kupferstrahlung 47 kV = 10 mA 1 Minute. Filmdurchmesser 57·3 mm.

Für die Aufnahme c) wurde die Anordnung gemäss Abschn. c) verbessert: Das Präparat liegt parallel zur Anodenfläche. Auf eine Eintrittsblende kann bei kreisförmigem Brennfleck gemäss Abschn. e) verzichtet werden. Trotzdem ergibt sich gute Linientrennung. Die Belichtungszeit ist gegenüber 3b auf $^1/_3$ gesunken.

Durch Annäherung der Kammer auf den durch die neue Röhrenkonstruktion ermöglichten Fokalabstand von 100 mm wird die Belichtungszeit nochmals auf ungefähr $^1/_3$ verringert. Diagramm d), das mit einer Belichtungszeit von 5 Minuten gewonnen wurde, zeigt eine geringe Verbreiterung der Linien gegenüber c). Für die praktische Ausmessung ist die Linienschärfe bestimmt völlig ausreichend.

Wie bereits erwähnt, sind die für den photometrischen Vergleich benutzten Diagramme sehr kräftig geschwärzt. Praktisch wird man meist mit noch kürzeren Belichtungszeiten auskommen. Fig. 4 zeigt eine Aufnahme an einem Kupferdraht von 1 mm Durchmesser, die in 1 Minute hergestellt wurde.

2. Vereinfachung der Handhabung.

Durch die Bauart der neuen Siemens-Feinstrukturröhre ist ein besonders zweckmässiger hochspannungssicherer Aufbau gegeben. Fig. 5 zeigt die Anordnung im Schnitt. Über eine kreisrunde Öffnung in der Mitte des Arbeitstisches ist ein trichterförmiger Röhrenhalter gestülpt, in den die Röhre, Kathode nach unten, eingesetzt wird. Oben aus dem Halter ragt die geerdete Anodenseite der Röhre mit den Anschlüssen für das Kühlwasser. Ein Hochspannungstransfor-

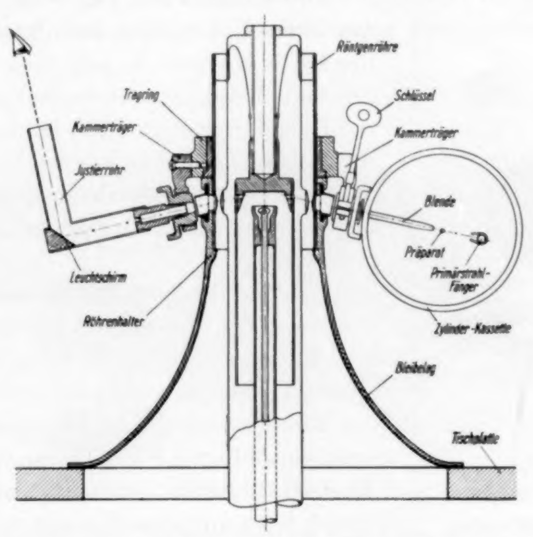


Fig. 5. Anordnung der Aufnahmekammern an der Siemens-Feinstrukturröhre. Justierung der Kammerträger.

mator für die Speisung der Röhre (Leistung 90 kV bei 30 mA) kann unmittelbar in dem mit geerdeten Blechtafeln verkleideten Fuss des Tisches untergebracht werden. Sämtliche Hochspannung führenden Teile sind so der Berührung entzogen.

Auch der Strahlenschutz ist durch den inneren Aufbau der Röhre vereinfacht, da die schädliche Strahlung im wesentlichen in dem den Brennfleck umgebenden Anodenkörper abgefangen wird. Lediglich zur Beseitigung etwaiger Streustrahlung ist ein dünner Bleibelag des Metalltrichters, sowie des äusseren Schutzzylinders an der Anode der Röhre vorgesehen. Nicht benutzte Strahlenfenster werden durch Bleischieber verschlossen.

Die obenerwähnte Anpassung zwischen Brennfleck und Blendenform und insbesondere die Verwendung des Röhrenfokus als Eintrittsblende erfordert naturgemäss sorgfältige Justierung der Aufnahmekammern zur Röhre. Um diese zu erleichtern wurden neuartige bewegliche Kammerträger entwickelt. In Fig. 5 ist die Anordnung an der oben beschriebenen Feinstrukturröhre dargestellt. Um den Metallmantel auf der Anodenseite der Röhre ist ein Tragring gelegt, an dem bis zu vier Kammerträger festgeschraubt werden.



Fig. 6.
Halterung der Kammer an einem Bunsenstativ.

Diese (vgl. auch Fig. 6 und 7) bestehen aus einer U-förmigen Metallschiene, die in der Mitte in einem Kugelgelenk gelagert ist. Die Aufnahmekammern werden an der Schiene mit Riegeln befestigt. Eine konische Bohrung durch Schiene und Gelenkkugel, in die nach Wahl Blenden verschiedener Form eingesetzt werden, dient zum Durchtritt der Röntgenstrahlung.

Zum Zwecke der Einstellung des Kammerträgers an der Röhre wird an Stelle der Blende eine Hilfsvorrichtung, das Justierrohr, eingesteckt. Durch eine kleine Öffnung fällt ein Bündel von Röntgenstrahlen auf einen schräggestellten Leuchtschirm, der durch ein Beobachtungsrohr betrachtet werden kann. Durch Schwenken des Kammerträgers im Gelenk wird das Strahlenbündel auf eine in den Leuchtschirm eingebohrte Marke gerichtet; hierauf wird das Gelenk mit einem Schlüssel festgeklemmt. Die Einstellung kann so in kürzester Zeit einwandfrei durchgeführt werden. Eine Verdunkelung des Arbeitszimmers ist nicht erforderlich. Auch die Gefahr einer Verschiebung der Kammern beim Auswechseln des Filmes oder während der Belichtung ist vermieden.

Sollen die Aufnahmekammern in Verbindung mit anderen Röntgenröhren verwandt werden, so befestigt man den Kammerträger gemäss Fig. 6 an einem Bunsenstativ. Die Kammern können auf diese Weise in jeder beliebigen Lage angeordnet werden.

An weiteren konstruktiven Verbesserungen, die eine Erleichterung der Handhabung bezwecken, seien erwähnt: Eine neuartige Einrichtung zum Einspannen von Filmen verschiedener Breite in Zylinder-

kassetten und ein zentrierbarer Präparatträger, der mit Hilfe von Justierschrauben eine exakte Einstellung der Präparate in die Zylinderachse durch Beobachtung des Röntgenschattenbildes ermöglicht.

3. Anpassungsfähigkeit.

Die Forderung nach grösstmöglichem Anpassungsvermögen ergibt sich aus der Vielgestalt der Methoden und der stets wechselnden Zahl der Aufgaben und Anwendungsgebiete. Die Aufnahmegeräte sollen dabei nicht nur eine Durchführung der üblichen Verfahren ermöglichen, sondern sich auch gegebenenfalls für Spezialwünsche in ein-

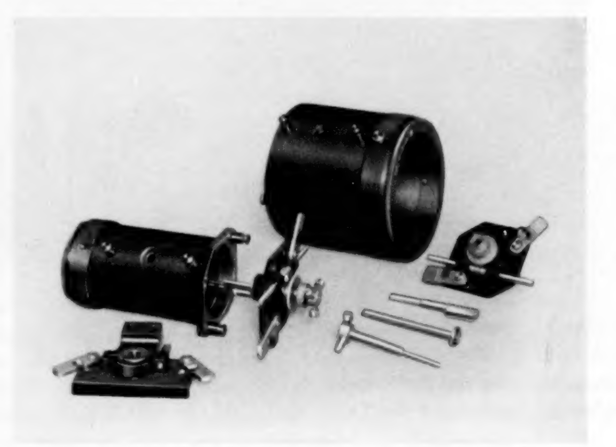


Fig. 7. Kammerträger, Zylinderkassetten und Kammerkopf mit Zubehör.

facher Weise abändern oder ergänzen lassen. Es wurde deshalb eine Serie von Einzelgeräten geschaffen, die für verschiedene Zwecke wechselnd kombiniert werden.

Das erste Hauptteil dieses „Gerätebaukastens", der Kammerträger, der in Fig. 7 links vorne dargestellt ist, wurde bereits im letzten Abschnitt beschrieben. Die verschiedenen Kammern sind alle gleichartig mit Zapfen versehen, mit denen sie an der Schiene des Kammerträgers festgeriegelt werden.

Fig. 7 zeigt ausserdem zwei Zylinderkassetten, den sogenannten Kammerkopf zum Halten und Drehen der Präparate, sowie verschiedene kleine Hilfsgeräte. Die Kassetten bestehen aus stabilen Metallzylindern, gegen deren Innenwandung der Film gepresst wird. Auf exakte Filmlage ist besonderer Wert gelegt. Seitlich an den Zylindern sind die

Zapfen zur Befestigung am Kammerträger angebracht. Ähnliche Zapfen an der einen Stirnfläche der Zylinder dienen zum Anbringen des Kammerkopfes (Fig. 6, Mitte und rechts) mit dem Präparat. Sie ermöglichen ausserdem eine Anordnung der Kassette koaxial zum Primärstrahl, wie sie bei Faserdiagrammen unter Umständen erwünscht ist.

In Fig. 8 ist eine Kammer für Aufnahmen auf ebenen Film oder Platten dargestellt. Sie besteht aus zwei durch Scheren miteinander

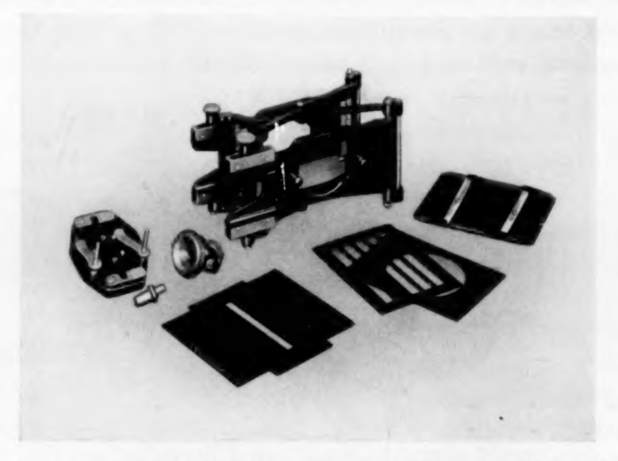


Fig. 8. Scherenkammer für Aufnahmen auf ebenen Film, Anschlagstück für Rückstrahlaufnahmen, Justierkopf für Laue- und Texturaufnahmen, Flachkassette mit Zubehör.

verbundenen Leichtmetallrahmen, von denen der eine Schienen zum Einschieben einer Flachkassette besitzt. An beiden Stirnflächen befinden sich Zapfen zum Anhängen der Kammer an den Kammerträger. Dadurch ist die Verwendung sowohl für Rückstrahl- als auch Durchstrahlungsaufnahmen (Laue- und Texturdiagramme) ermöglicht. Bei Rückstrahlaufnahmen werden kleine Präparate mit Hilfe des Kammerkopfes aus Fig. 7 gedreht, der an den Zapfen der freien Stirnfläche festgeriegelt wird. Zur Halterung grösserer Proben dient das in Fig. 8 links dargestellte Anschlagstück. Eine vor die Kassette eingeschobene Abdeckplatte ermöglicht die Herstellung mehrerer Rückstrahlaufnahmen nebeneinander auf einen Film.

Fig. 9 zeigt vier Kammern im Betrieb an der Röhre: Links und rechts eine Scherenkammer für Rückstrahl- bzw. Durchstrahlungsaufnahmen im Vordergrund eine kleine, hinter der Röhre eine grosse

Zylinderkammer für Debye-Scherrer- oder Drehkristallaufnahmen. Rechts auf der Seite befindet sich ein elektrisches Triebwerk, das eine Drehung der Präparate um beliebig einstellbare Winkel ermöglicht.

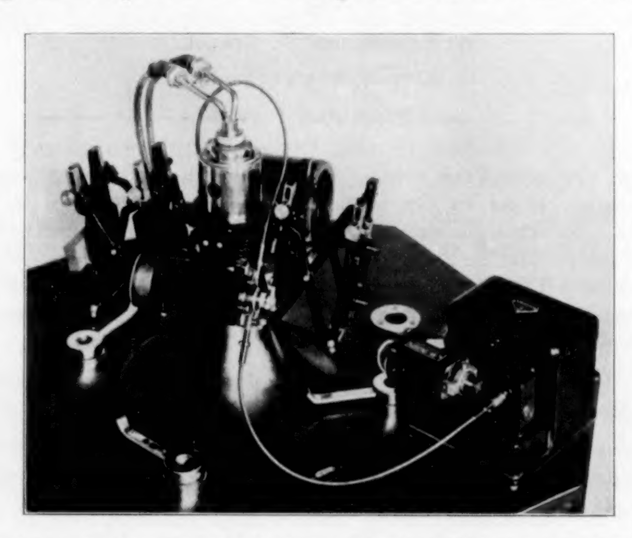


Fig. 9. Aufnahmekammern im Betrieb an einer Feinstrukturröhre nach Fig. 2 und 5. Links Rückstrahlaufnahme, rechts Durchstrahlungsaufnahme, vorn u. hinten Zylinderkassetten. Antrieb des Präparates durch elektrisches Triebwerk mit Pendelschaltung.

Zusammenfassung.

Die Belichtungszeiten für Debye-Scherrer-Diagramme lassen sich mit Hilfe neuer Spezialröntgenröhren bei geeigneter Anordnung der Aufnahmekammern verkürzen. Der unter flachem Winkel anvisierte kreisförmige Brennfleck ergibt einen schmalen elliptischen Querschnitt des Primärstrahlenbündels. Auf eine besondere Eintrittsblende wird verzichtet. Man kann so mit einer Röhre gleichzeitig bis zu vier Kammern belichten, von denen jede die gesamte Fokusfläche ausnützt.

Die Justierung der Aufnahmekammern an der Röhre wird durch Halterung in einem den Primärstrahl umfassenden Kugelgelenk wesentlich erleichtert.

In Rücksicht auf Anpassungs- und Ausbaufähigkeit ist es vorteilhaft, die Geräte in einzelne Bauelemente zu unterteilen, die für die verschiedenen Verfahren und speziellen Umstände wechselnd kombiniert und gegebenenfalls in einfachster Weise verändert oder ergänzt werden können.

Mechanismus der Photopolymerisation des Acetylens.

Von

W. Kemula und St. Mrazek.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 9. 33.)

Es wird eine neue Untersuchung des Mechanismus der Photopolymerisation des Acetylens mittels der bis jetzt zu diesem Zwecke nicht angewendeten Methode der Aufnahme der Absorptionsspektra beschrieben. Es ist neben dem gelbweissen festen Reaktionsprodukt die Entstehung von Benzol C_6H_6, Naphthalinderivaten und anderen gasförmigen Produkten nachgewiesen worden. Auf Grund dieser Ergebnisse ist ein eingehender Mechanismus der Photopolymerisation des Acetylens vorgeschlagen worden.

I. Einleitung.

Der Mechanismus der photochemischen Poylmerisation des Acetylens C_2H_2 ist bis jetzt nicht genügend geklärt; speziell streitig ist die Frage der Entstehung des Benzols. Thénard[1]) berichtet über die Anwesenheit von Benzol im belichteten Acetylen neben der anderer Reaktionsprodukte, andere Forscher dagegen (Berthelot und Gaudechon, Bates und Taylor, Reinicke) bestätigen diesen Befund nicht[2]).

Nach diesen Arbeiten konnte man vermuten, dass als einziges Reaktionsprodukt der Photopolymerisation des Acetylens unter dem Einflusse der gesamten Strahlung der Quarz-Quecksilberlampe ein fester, kuprenähnlicher Körper entsteht. In den Arbeiten dieser Forscher sind auch keine Produkte der Photolyse des Acetylens festgestellt worden.

Lind und Livingston[3]) gründen auf diese Ergebnisse eine Untersuchung der Quantenausbeute der Photopolymerisation des Acetylens und vervollständigen diese durch den Nachweis, dass kein Wasserstoff in der Gasphase entsteht.

Der Mechanismus der Photopolymerisation spielt eine wichtige Rolle in den Untersuchungen der Quantenausbeute, da aber die Methoden der Identifizierung der Reaktionsprodukten in den früheren

---

[1]) Thénard, C. r. **78**, 219. 1874. [2]) Berthelot und Gaudechon, C. r. **150**, 1169. 1910. Bates und Taylor, J. Am. chem. Soc. **49**, 2438. 1927. H. Reinicke, Z. angew. Ch. **41**, 1144. 1928, siehe auch J. Plotnikow, Allgemeine Photochemie 1920, S. 506. [3]) S. C. Lind und R. Livingston, J. Am. chem. Soc. **54**, 94. 1932.

Arbeiten uns nicht ausreichend zu sein schienen, haben wir in der vorliegenden Arbeit die Untersuchung des Mechanismus vervollständigt, durch die zu diesem Zwecke bis jetzt nicht angewendete Methode der Aufnahme der Absorptionsspektra des belichteten Acetylens.

II. Experimenteller Teil.

A. Die Apparatur.

1. Reaktionsgefäss (siehe Fig. 1) bestand aus einem 80 cm langem und 2 cm breitem Rohr R aus durchsichtigem Quarzglase, welches mit zwei Glasschliffen verlängert war, die aufgekittete, plangeschliffene Quarzfenster S_1, S_2 trugen. Der Abstand beider Fenster war gleich 120 cm. Die Glasverlängerungen trugen angeschmolzene Glasverbindungen, welche zur TOEPLER-Pumpe, Diffusionspumpe, Manometer M und Vakuummeter nach MAC LEOD, führten. Das ganze Apparaturvolumen betrug 455 cm³.

2. Lichtquellen. Das Gas im Rohre R wurde mittels zweier Quarz-Quecksilberlampen L_{Hg} bestrahlt, die 2·5 cm weit von der Gefässwand sich befanden. Die Intensität der Strahlung wurde durch einen parabolischen Metallspiegel hinter dem Quarzrohr verstärkt. Die Lampen wurden mit Gleichstrom, $I = 2{\cdot}6$ A und $V = 48$ Volt, gespeist.

Die Aufnahmen der Absorptionsspektra geschah durch Belichtung mittels der Wasserstofflampe nach BAY und STEINER[1]), die mit 3000 Volt und 0·5 A brannte. Jede Aufnahme dauerte 3 Minuten lang. Bevor wir diese Wasserstofflampe bekommen hatten, bedienten wir uns des Unterwasserfunkens nach ANGERER und JOOS[2]); dieser Aluminiumfunken lieferte uns jedoch das gleichmässige Emissionsspektrum nicht.

3. Spektrograph. Zur Aufnahme der Spektra diente ein Zeissscher Quarzspektrograph für Chemiker (grosses Modell). Die Spaltbreite betrug dauernd 0·05 mm. Gewöhnliche, vor der Aufnahme mittels Vaseline sensibilisierte „Alfa" Ortho-Antihalo-Platten wurden gebraucht, die natürlich vor der Entwicklung von der Vaseline befreit worden waren.

4. Pumpen. Die Apparatur wurde mittels einer zweistufigen Diffusionspumpe entleert. Zur Probenahme der Gasphase bediente man sich einer TOEPLER-Pumpe.

---

[1]) Z. BAY und W. STEINER, Z. Physik **59**, 48. 1929. [2]) E. v. ANGERER und G. JOOS, Ann. Physik **74**, 743. 1924.

5. Die Analyse der Gasphase ist in einem von uns besonders konstruierten Apparat durchgeführt worden, weil die gewöhnliche CZAKÓ-Methode sich wegen der starken Acetylenadsorption auf dem Kupferoxyd als unbrauchbar erwies. Die Beschreibung des Analyseverfahrens wird an anderer Stelle erfolgen.

B. Die Darstellung des reinen Acetylens

geschah aus gewöhnlichem Calciumcarbid durch chemische Reinigung und mehrfache fraktionierte Destillation.

C. Die Versuche und Messungen.

1. Die Wellenlänge der photochemisch-aktiven Strahlung haben wir — in Übereinstimmung mit REINICKE und LIND und LIVINGSTON (loc. cit.) — auf $\lambda < 2537$ Å ermittelt. Das bedeutet also, dass die

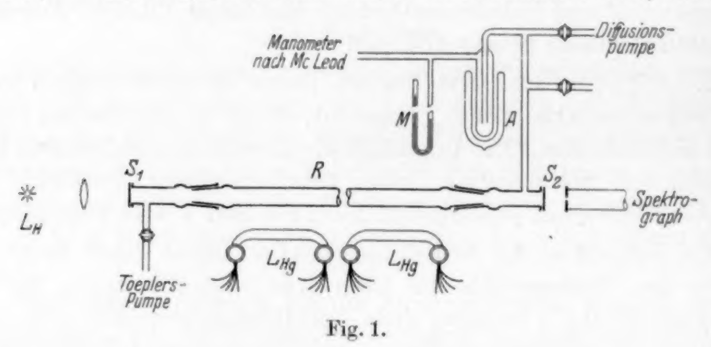


Fig. 1.

Energie der Resonanzstrahlung des Quecksilbers $\lambda = 2537$ Å keine Polymerisation hervorzurufen vermag. Dies wurde durch Ausfrieren des Quecksilberdampfes in der Ausfriertasche A[1]) (siehe Fig. 1), sowie auch durch die Bestrahlung mittels der Uviol-Lampe bestätigt (siehe Fig. 2, Aufnahme 5).

In unserer experimentellen Anordnung konnte keine thermische Wirkung des Quecksilberbogens nachgewiesen werden (siehe Fig. 2, Aufnahme 4), indem die Bestrahlung durch ein dünnes Glasfilter geschah, dessen Lichtdurchlässigkeit auf der Aufnahme 2 (Fig. 2) dargestellt ist.

Die unter dem $^1/_2$ Atmosphärendrucke deutlich bei der Wellenlänge $\lambda = 2325$ Å hervortretende Lichtabsorption des C_2H_2 (siehe Fig. 2,

[1]) Die zweite Ausfriertasche bei der Diffusionspumpe ist auf der Fig. 1 nicht veranschaulicht.

Aufnahme 3) lässt vermuten, dass die photochemisch aktive Strahlung kürzer als $\lambda = 2350$ Å sein muss. Die Bestimmung der Absorptionskante ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von KISTIAKOWSKY[1]).

2. Die Versuche zur Ermittlung des Mechanismus der Photopolymerisation des Acetylens wurden a) manometrisch, b) spektrographisch und c) analytisch durchgeführt. Die visuelle Betrachtung des Verhaltens des Acetylens während der ersten Minuten der Belichtung zeigt, dass sich in der Gasphase ein fester, gelb-weisser Körper bildet, welcher den TYNDALL-Effekt aufweist und sich sehr langsam niederschlägt. Wir fanden nachher, dass diese Belichtung und Photoreaktion

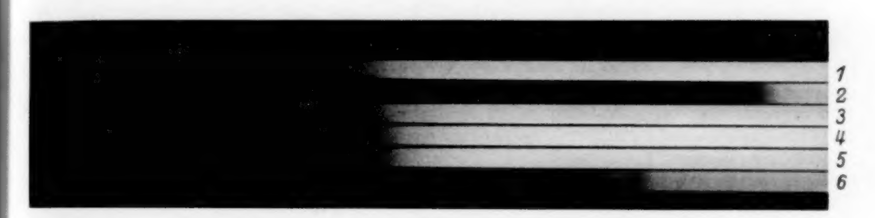


Fig. 2. *1* Vakuum. (Alle Aufnahmen 3 Minuten lang exponiert.) *2* Die Durchlässigkeit des Glasfilters. *3* Das Absorptionsspektrum des Acetylens ($p_0 = 340{\cdot}5$ mm *Hg*). *4* Dasselbe nach 70 Minuten langer Bestrahlung durch das Glasfilter. *5* Dasselbe nach 5 Minten langer Belichtung mittels der Uviollampe. *6* Dasselbe 5 Minuten lang mittels der Quarzlampe bestrahlt.

immer von einer Druckverminderung begleitet ist. Gleichzeitig sogar nach sehr kurzer Lichtwirkung ändert sich merklich das Absorptionsspektrum (siehe Fig. 2, Aufnahme 6).

Die letzte Aufnahme des Spektrums bringt diese Änderungen zum Ausdruck: 1. in der Schwächung der gesamten Schwärzung der Platte wegen der Zerstreuung des Lichtes der Wasserstofflampe an dem entstandenen staubförmigen Polymerisationsprodukt, 2. in der Verstärkung der Lichtabsorption im kurzwelligen Gebiete und 3. in der Entstehung der neuen Absorptionslinien (-banden).

Es gelang uns festzustellen, dass diese Absorptionslinien dem Benzoldampf gehören. Dieses Ergebnis hat sofort die Behauptung LINDS und LIVINGSTONS (loc. cit.), dass „der Übergang des Acetylens

[1]) G. KISTIAKOWSKY, Physic. Rev. **37**, 276. 1931.

in den festen Körper mit keiner Bildung gasförmiger Nebenprodukte begleitet ist", als nicht richtig erwiesen. Nach diesen Vorversuchen haben wir weiter systematische Versuche ausgeführt.

a) Den Einfluss des Anfangsdruckes des Acetylens auf die Photopolymerisation, zeigen am besten folgende zwei typische Versuche. Den Verlauf der Druckveränderungen veranschaulichen am besten die Fig. 3a und 4a, während die entsprechenden Veränderungen der Absorptionsspektra in den Fig. 3b und 4b wiedergegeben sind.

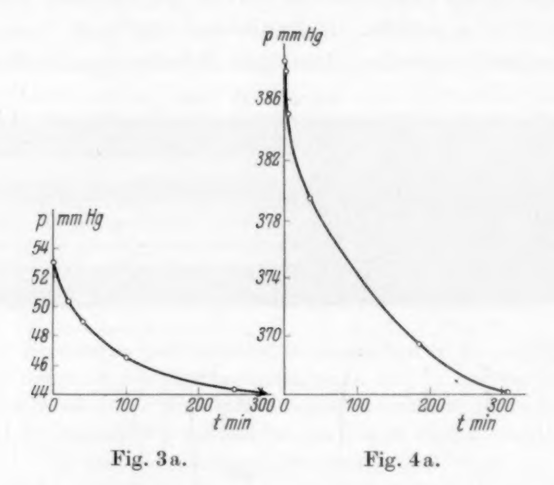


Fig. 3a. Fig. 4a.



Fig. 3b. *1* Vakuum (nicht aufgenommen!). *2* Das Absorptionsspektrum des Acetylens vor Belichtung ($p_0 = 53$ mm Hg). *3* Das Absorptionsspektrum nach 20 Minuten. *4* Das Absorptionsspektrum nach 40 Minuten. *5* Das Absorptionsspektrum nach 100 Minuten. *6* Das Absorptionsspektrum nach 100 Minuten. Die Aufnahme wurde nach 2·5 Stunden ausgeführt. *7* Das Absorptionsspektrum nach 250 Minuten. *8* Das Absorptionsspektrum nach 250 Minuten, nach 14 Stunden wieder aufgenommen.



Fig. 4b. *1* Vakuum. *2* Das Absorptionsspektrum des Acetylens vor Belichtung ($p_0 = 388\text{·}7$ mm *Hg*). *3* Das Absorptionsspektrum nach 1 Minute (allgemeine Abschwächung wegen der Lichtzerstreuung). *4* Das Absorptionsspektrum nach 6 Minuten. *5* Das Absorptionsspektrum nach 36 Minuten. *6* Das Absorptionsspektrum nach 186 Minuten. *7* Das Absorptionsspektrum nach 310 Minuten. *8* Das Absorptionsspektrum nach 310 Minuten. Die Aufnahme wurde nach 15 Stunden ausgeführt.

Bemerkung: Beide Aufnahmen sind mittels des Unterwasserfunken ausgeführt worden.

Aus dem Vergleiche der Druckverlaufkurven der beiden Versuche geht hervor, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im Laufe der Belichtung sich vermindert, und zwar ist der Grund in der auf der Reaktionsgefässwand bildenden Lichtabsorptionsschicht zu suchen. Der Einfluss dieser Schicht ist um so stärker, je kleiner der Anfangsdruck ist.

Ihre Bildung wird durch folgenden Versuch bestätigt. Das Gas wurde zuerst nur mittels e i n e r Quarzlampe 160 Minuten lang belichtet, dann wurde diese Lampe gelöscht und die zweite an einer anderen, bis jetzt nicht bestrahlten Stelle gezündet. Der Verlauf der $-\frac{\Delta p}{\Delta t}$-Kurve (siehe Fig. 5) bekräftigt die oben erwähnte Vermutung.

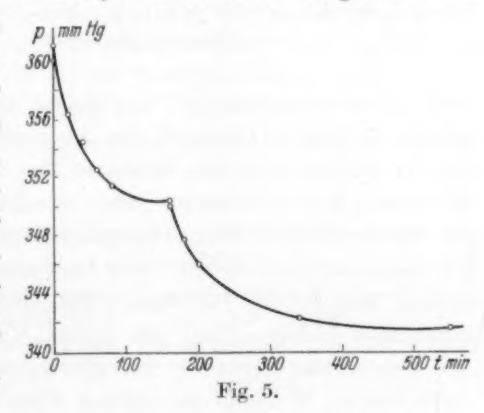


Fig. 5.

b) Die den Fig. 3a und 4a entsprechende Veränderung der Absorptionsspektra (siehe Fig. 3b und 4b) zeigen in beiden Fällen folgendes: 1. Die Benzolmenge wächst während der Belichtung dauernd, 2. nach ziemlich kurzer Belichtungszeit verschiebt sich die kontinuier-

liche Absorptionsgrenze in der Richtung der langwelligen Strahlung nicht mehr und 3. der im Laufe der Belichtungszeit entstehende feste Körper fällt langsam nieder.

Der unter höherem Anfangsdruck (siehe Fig. 4, $p_0 = 388{\cdot}7$ mm *Hg*) ausgeführte Versuch zeigt nach 1 Minute der Belichtung ausser den Absorptionslinien, welche dem Benzoldampfe entsprechen, zwei deutliche Absorptionsbanden: $\lambda = 2690$ Å und $\lambda = 2720$ Å. Nach Henri und László[1]) und auch in Übereinstimmung mit unseren Messungen besitzt das Absorptionsspektrum des Naphthalindampfes unter anderen



Fig. 6. *1* Vakuum (die Expositionszeit 3 Minuten). *2* Acetylen, $p_0 = 300$ mm *Hg*. (Die Expositionszeit 3 Minuten.) *3* Das Acetylenspektrum nach 1 Minute langer Bestrahlung. (Starke Lichtzerstreuung; 3 Minuten Expositionszeit.) *4* Dasselbe (15 Minuten Expositionszeit). *5* Das Absorptionsspektrum nach 80 Minuten langer Belichtung (3 Minuten Expositionszeit). *6* Dasselbe (15 Minuten Expositionszeit). *7* Das Spektrum nach 270 Minuten Belichtung (3 Minuten Expositionszeit). *8* Dasselbe (15 Minuten Expositionszeit).

zwei Absorptionsbanden: $\lambda = 2680$ Å und $\lambda = 2710$ Å. Ferner verschiebt sich nach László[2]) das Absorptionsspektrum der Homologen bei der Substitution des Wasserstoffes durch Methyl nach Rot unter Behaltung der charakteristischen Struktur des Naphthalinspektrums. Da nun die beobachteten Absorptionsbanden $\lambda = 2690$ Å und $\lambda = 2720$ Å um eine konstante Grösse nach Rot verschoben sind, können wir vermuten, dass bei der Belichtung des Acetylens ausser dem Benzol sich bestimmte Abkömmlinge des Naphthalins bilden.

Um in die Struktur des Absorptionsspektrums des belichteten Acetylens im Bereiche der starken Absorption einzudringen, haben wir längere Zeit die Aufnahmen exponiert. Es gelang uns nach dieser Methode noch folgende Maxima der Absorptionsbanden nachzuweisen

[1]) V. Henri und H. László, C. r. **178**, 1004. 1924. [2]) H. László, C. r. **180**, 203. 1925.

(siehe Fig. 6): $\lambda = 2312$, 2342, 2382, 2414, 2430, 2510, 2684, 2780, 2810 und 2869 Å, die wir aber bis jetzt bestimmten Verbindungen noch nicht zuordnen konnten.

Die Lage der kontinuierlichen Absorptionsgrenze im Ultraviolett ist wie aus unseren Erfahrungen hervorgeht, vom Drucke abhängig. Sie liegt z. B. bei $p_0 = 53$ mm *Hg* bei $\lambda = 2410$ Å und bei $p_0 = 388{\cdot}7$ mm *Hg* bei $\lambda = 2565$ Å (siehe Fig. 3a und 4a). Diese Abhängigkeit der kontinuierlichen Absorptionsgrenze von dem Anfangsdrucke kann uns zur weiteren Erklärung des Mechanismus der Photopolymerisation dienen.

Stellen wir uns vor, dass die primäre Stufe der Molekülvereinigung nach folgendem Schema verläuft, das zur Bildung von Vinylacetylen führt:

$$\underset{\text{Acetylen}}{2\,C_2H_2} \longrightarrow \underset{\text{Vinylacetylen.}}{C_4H_4}$$

Die Anwesenheit des entstandenen Vinylacetylens muss im Absorptionsspektrum erscheinen. Die von LIND und LIVINGSTON[1]) angegebene Beschreibung der Absorptionsgrenze des Vinylacetylens entspricht der Lage der von uns beobachteten Absorptionsgrenze des belichteten Acetylens, was für die Begründung der Richtigkeit des oben stehenden Schemas dienen kann.

Die Lage dieser Absorptionsgrenze bei der Acetylenbelichtung ist praktisch konstant, aber verschieden für die verschiedenen Anfangsdrucke (siehe Fig. 3b und 4b); das zeigt, dass während der Bestrahlung die Konzentration des Vinylacetylens konstant bleibt und vom Anfangsdrucke des Acetylens abhängig ist.

c) Die Analyse der Reaktionsprodukte wurde in zwei Richtungen geführt.

Tabelle 1. Die Zusammensetzung der Gasphase nach der Bestrahlung des Acetylens.

	$p_0 = 58{\cdot}8$ mm *Hg* Belichtungszeit 440 Min.	$p_0 = 388{\cdot}7$ mm Hg Belichtungszeit 1140 Min.
C_2H_2	98·60 %	99·67 %
H_2	—	—
C_nH_{2n} . . .	0·64 %	0·05 %
C_nH_{2n+2} .	0·71 % ($n = 2$)	0·27 % ($n = 2$)
Zusammen:	99·95 %	99·99 %

[1]) S. C. LIND und R. LIVINGSTON, J. Am. chem. Soc. **55**, 1036. 1933.

Die Analyse der Gasphase nach der Belichtung unter verschiedenen Anfangsdrucken gab die Resultate der Tabelle 1. Diese Analysen wurden mit 200 cm³ des Gases ausgeführt.

Nach der Entnahme der Gasprobe wurde die Apparatur mit der Diffusionspumpe evakuiert und der während der Reaktion entstandene Niederschlag später stark mit der Bunsenflamme erhitzt. Während der Erwärmung haben wir keine Sublimation bemerkt; es fand nur Zersetzung des Niederschlages unter Verkohlung statt. Die entstandenen gasförmigen Produkte, in denen mittels der Spektralanalyse Benzoldampf nachgewiesen wurde, bilden ein typisches pyrogenetisches Reaktionsprodukt, das, nach ausgeführter Gasanalyse, die folgende Zusammensetzung zeigt:

$$H_2 = 54{\cdot}6\,\%,\quad C_nH_{2n} = 13{\cdot}8\,\%,\quad C_nH_{2n+2} = 30{\cdot}8\,\%\quad (n = 1{\cdot}52).$$

III. Diskussion des Mechanismus der photochemischen Acetylenpolymerisation.

Der vorstehende Abschnitt enthält die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen über die stoffliche Umwandlung des mittels der Quarz-Quecksilberlampe belichteten Acetylens. Jetzt wollen wir auf Grund der von EUCKEN[1]) angegebenen Bindungswerte und bei der Annahme, dass diese von der Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe unabhängig sind, rein formal die energetischen Änderungen der unten zusammengefassten Reaktionen betrachten.

Die möglichen Primärprozesse sind:

$$1.\quad 2\,C_2H_2 \longrightarrow C_4H_4 - 30\ \text{kcal}$$
Vinylacetylen

$$2.\quad 3\,C_2H_2 \longrightarrow C_6H_6 - 132\ \text{kcal.}$$
Benzol

Da die Reaktion 2 ebenso wegen des trimolekularen Charakters, wie aus energetischen Gründen als Primärprozess weniger wahrscheinlich ist, können wir vermuten, dass Benzol und die anderen Reaktionsprodukte aus den nach der Reaktion 1 entstandenen Molekülen sich bilden.

Die Reaktionen, welche zur Kettenbildung der längeren Kohlenwasserstoffe führen, können wir dann folgendermassen darstellen:

$$3.\ \text{a)}\quad C_4H_4 + C_2H_2 \longrightarrow C_6H_6\ \text{aliphatisch} - 30\ \text{kcal}$$
$$\text{b)}\quad C_4H_4 + C_2H_2 \longrightarrow C_6H_6\ \text{aliphatisch} - 17\ \text{kcal.}$$

[1]) A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik, Leipzig 1930, S. 882.

4. a) $2\,C_4H_4 \longrightarrow C_8H_8$ aliphatisch -30 kcal
   b) $2\,C_4H_4 \longrightarrow C_8H_8$ aliphatisch -17 kcal.

5. a) $C_6H_6 + C_2H_2 \longrightarrow C_8H_8$ aliphatisch -30 kcal
   b) $C_6H_6 + C_2H_2 \longrightarrow C_8H_8$ aliphatisch -17 kcal.

Wir sehen also, dass die Entstehung eines neuen Moleküls, die mit dem Übergang der dreifachen in die doppelte (3a, 4a, 5a, 7a), oder der doppelten in die einfache (3b, 4b, 5b, 7b) Bindung und der Entstehung einer neuen $C-C$-Bindung gebunden ist, jedenfalls mit der Aufnahme von 30 oder 17 kcal verläuft. Derselbe Energieaufwand ist nötig zur Verlängerung der Nebenketten der aromatischen Derivate (siehe unten z. B. die Reaktion 7).

Die Bildung des Benzolringes können wir einfach durch die Cyclisation der aliphatischen Kohlenwasserstoffe folgendermassen ausdeuten:

6. a) C_6H_6 aliphatisch $\longrightarrow C_6H_6$ aromatisch -72 kcal
   b) C_6H_6 aliphatisch $\longrightarrow C_6H_6$ aromatisch -85 kcal.

Diese Unterschiede hängen auch ab von der Art der Molekülbindungen, welche an der Reaktion teilgenommen haben (siehe oben).

7. a) C_8H_8 aliphatisch $\longrightarrow C_6H_5 \cdot CH : CH_2 - 72$ kcal
   b) C_8H_8 aliphatisch $\longrightarrow C_6H_5 \cdot CH : CH_2 - 85$ kcal.

Es geht aus den beiden letzten Reaktionen hervor, dass die Bildung des Benzolringes aus den Kohlenwasserstoffen verschiedener Länge denselben Energieaufwand erfordert. Dieser Energieaufwand ist bedeutend kleiner als der, welcher zur direkten Bildung des Benzolringes nötig ist (siehe oben die Reaktion 2).

Aus unseren Absorptionsspektren konnte man in der Gasphase die Anwesenheit des Styrols, das sehr kräftiges und charakteristisches Absorptionsspektrum besitzt, nicht feststellen. Dies ist durch die kleine photochemische Beständigkeit dieser Verbindung leicht verständlich. Nach STOBBE und POSNIAK[1]) entsteht unter dem Einflusse der ultravioletten Strahlung aus dem Styrol ein durchsichtiger, glasartiger Körper, der vielleicht in unserem Falle die lichtabsorbierende Schicht auf der Quarzrohrwand bildet.

Die Synthese des Naphthalinringes verläuft also wahrscheinlicher durch die Vereinigung des Benzols mit Vinylacetylen nach der Reaktion:

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Vinylacetylen}}{C_4H_4} \longrightarrow \underset{\text{Dihydronaphthalin}}{C_{10}H_{10}}$$

[1]) H. STOBBE und G. POSNIAK, Lieb. Ann. **371**, 259, 289. 1910.

als durch solche, wo Styrol und Acetylen unmittelbar unter Ringschluss reagieren. Die sehr kleine Ausbeute an Naphthalin ist somit leicht verständlich.

Der gelblich-weisse feste Niederschlag bildet einen hochpolymeren Körper aliphatischer oder cyclischer Natur; da aber der Nachweis kleiner Mengen der Verbindungen der Olephin- und Paraffinreihe in der Gasphase (siehe Tabelle 1) dem weiteren Abbau höherer Polymerisationsprodukte zugeschrieben werden kann, so kompliziert sich dadurch noch mehr der Mechanismus der hier studierten photochemischen Acetylenpolymerisation.

Die Ursache der photochemischen Aktivität der Acetylenmoleküle liegt in der Absorption der strahlenden Energie der Quarzlampe. Wie bekannt, absorbieren die Acetylenmoleküle im Gebiete der ultravioletten Strahlung von der Wellenlänge $\lambda = 2350$ Å nach den kurzwelligeren ab.

Die Energie der durch das Acetylen absorbierten ultravioletten Strahlung entspricht für die Wellenlängen $\lambda = 2000$ bis 2350 Å dem Werte 142·1 bis 120·8 kcal und ist zur Aktivierung seinen Bindungen vollkommen ausreichend, kann also zu allen oben formal besprochenen Reaktionen führen.

Der Verlauf der Potentialkurve für Acetylen ist bis jetzt noch nicht bekannt. Die Arbeit von Herzberg[1]) zeigt, dass Acetylen sich unter dem Einflusse der ultravioletten Strahlung im Prädissoziationszustande befindet, was die beste Stützung der obigen Überlegungen bildet.

Zusammenfassung.

1. Es ist eine, auf der Veränderung der Absorptionsspektra im Laufe der Belichtung mit gesamter Strahlung der Quarz-Quecksilberlampe basierte Untersuchung des Mechanismus der Photopolymerisation des Acetylens durchgeführt worden.

2. Schon nach kurzer Belichtung vermindert sich der Gasdruck im Reaktionsgefässe und ein fester Körper, welcher langsam auf den Boden des Reaktionsgefässes sinkt, bildet sich.

3. Mittels der Analyse des Absorptionsspektrums des belichteten Acetylens wurden Benzoldampf, Naphthalinderivate und andere Reaktionsprodukte nachgewiesen.

---

[1]) G. Herzberg, Trans. Farad. Soc. **27**, 378. 1931.

4. Die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert sich wegen der Entstehung der farblosen Schicht auf der Reaktionsgefässwand, welche sehr stark die aktive Strahlung absorbiert.

5. Die Analyse der Gasphase nach der Belichtung weist die Bildung kleiner Mengen Äthylen und Äthan (nicht mehr wie 0·25%) auf; die Anwesenheit von Wasserstoff wurde nicht festgestellt.

6. Der Quecksilberdampf übt keinen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion aus.

7. Auf Grund der vorliegenden Versuche ist ein eingehender Mechanismus der Photopolymerisation (siehe S. 366) vorgeschlagen worden.

Herrn Prof. Dr. St. Tołłoczko, Direktor des I. Chemischen Institutes sei es uns gestattet, für freundliches Interesse und die Hilfe bei der Ausführung dieser Arbeit unseren besten Dank auszusprechen.

Lwów (Polen), I. Chemisches Institut der Universität.

Universalkamera und „selbstindizierende“ Drehkristallkamera.

Von

Erwin Sauter[1]).

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 8. 33.)

Frühere Mitteilungen über eine universelle Röntgenkamera werden durch die folgende erweitert. Eine zweckmässige Ausführungsform wird wiedergegeben und beschrieben. Bestimmte Flächengitterdiagramme, die gebracht werden, ergeben, sinngemäss angeordnet, „Interferenzenraumgitter“ die analog demjenigen des reziproken Gitters $\frac{1}{2}\lambda\mathfrak{H}$ sind.

Einleitung.

Der Ausbau eines speziellen „Rotationsröntgengoniometers“ zu einer einfachen Universalkamera ist in zwei andernorts erschienenen Veröffentlichungen[2]) im Prinzip dargestellt worden. In Ergänzung hierzu soll eine praktische Ausführungsform der Kamera kurz erläutert werden. Aus einigen charakteristischen Diagrammen ist zu ersehen, dass die Anwendung als „selbstindizierende“ Drehkristallkamera darauf beruht, dass die in bestimmter Weise in vollständige „Flächengitter“ verwandelten Schichtlinien nach der gewöhnlichen Drehkristallmethode (Polanyi-Schiebold-Methode), d. h. also die Flächengitterdiagramme, sich raumgitterartig übereinander anordnen lassen nach Art des reziproken Gitters $\frac{1}{2}\lambda\mathfrak{H}$. Diese Methode der Rotationsgoniometrie ist in allgemeiner Form zuerst von E. Schiebold angegeben worden[3]). Unabhängig von E. Schiebold hat sich

[1]) Die vorliegende Veröffentlichung hat sich durch meine Reise hierher stark verzögert. Die Arbeiten dazu wurden in Freiburg i. Br. vor Beendigung meines Notgemeinschaftsstipendiums (März 1933) ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch hier nochmals Herrn Prof. Dr. H. Staudinger, Herrn Geheimrat Prof. Dr. G. Mie und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die mir erwiesene Förderung herzlich zu danken. [2]) E. Sauter, Z. Krist. **84**, 461. 1933 und **85**, 156. 1933. Siehe ferner Naturw. **20**, 889 bis 890. 1932. [3]) E. Schiebold, Ergebn. Techn. Röntgenkunde **2**, 87. 1931. Es heisst dort bei Nennung der Röntgengoniometriermethoden: „2b) Drehung der photographischen Platte um die y-Achse (Primärstrahl) mit gleichzeitiger Ausblendung einer Schichtlinie (E. Schiebold)“, und weiterhin: „Bei Weissenberg werden durch Verwendung einer Schichtlinienblende nur Interferenzen längs einer Schichtlinie, also mit einem konstanten Index erhalten, ebenso bei dem Verfahren nach Schiebold. In letzterem Falle wird die Schichtlinienblende unmittelbar vor den Film als horizontaler Spalt gestellt.“

der Verfasser mit der konstruktiven Entwicklung der Aufnahmemethodik und mit dem Charakter der Diagramme beschäftigt, wie aus seiner früher erschienenen ersten Arbeit darüber hervorgeht, die das Wesentliche bereits enthält.

Vorbemerkung über das photographische Drehkristallverfahren[1]).

Bekanntlich besteht der erste Teil einer röntgenometrischen Strukturanalyse von Einkristallen nach dem photographischen Drehkris allverfahren von Polanyi-Schiebold in der Ermittlung der Dimensionen und Winkel der Elementarzelle und ihrer feinbaulichen Symmetrie, die durch die Raumgruppenbestimmung erhalten wird. Abgesehen von der Kristallklassenbestimmung auf optischem, pyro- oder piezoelektrischem Wege, erfordert die Raumgruppenbestimmung die Feststellung von gesetzmässigen Auslöschungen von Interferenzen in den Drehkristalldiagrammen. Zur eindeutigen Aufstellung dieser Indicesstatistik bedient man sich des abgeänderten Drehkristallverfahrens, das auch als Röntgengoniometrie bezeichnet wird. In einem Röntgengoniometerdiagramm ist die Überlagerung von Interferenzen, wie sie in einer Schichtlinie eines gewöhnlichen Drehkristalldiagrammes vorkommt, systematisch verhindert worden, so dass es nun erlaubt, ausser den Glanzwinkeln der Reflexionen weiterhin aus dem relativen Abstand verschiedener Interferenzen voneinander die Flächennormalenwinkel zwischen den diesen Reflexionen zugehörigen Netzebenen zu ermitteln. Die sin ϑ und die Flächennormalenwinkel werden dann als Radienvektoren zur rechnerischen oder geometrischen Konstruktion des reziproken Gitters $\frac{1}{2}\lambda\mathfrak{H}$ verwendet, da jedes Röntgendiagramm als eine bestimmte Art Projektion dieses reziproken Gitters auszufassen ist. Diese Operation ist also die Indizierung der Röntgendiagramme. Nun ist ein Schichtliniendiagramm bekanntlich das Analogon zu einem reziproken Gitter $\frac{1}{2}\lambda\mathfrak{H}$, das um eine bestimmte Richtung rotierend auf eine Ebene zusammengeklappt worden ist; die Gitterpunkte des zusammengefalteten reziproken Gitters sind unmittelbar vergleichbar mit den Interferenzpunkten des Drehkristalldiagrammes. Die Schichtlinie entspricht einer Schichtebene (Flächengitter) des reziproken Gitters; die übereinanderliegenden Schichtlinien des Diagrammes entsprechen den übereinander angeordneten Schichtebenen des reziproken Raumpunktegitters. Die Lage eines Gitterpunktes (Interferenzpunktes) im reziproken Gitter ist durch seine Indices bestimmt, die angeben, wieviel Elementarschritte (-translationen) vom Nullpunkt des Gitters man entlang der reziproken Hauptachsen zurücklegen muss, um zu diesem Punkt zu kommen. Um eine Schichtlinie zu indizieren, muss man sie daher im Grunde genommen in das ihr entsprechende Flächengitter der Schichtebene des reziproken Gitters verwandeln. Diese Umwandlung wird automatisch in dem Typus der Rotationsröntgengoniometerdiagramme durchgeführt.

---

[1]) Siehe in den bekannten Werken über Röntgenstrukturanalyse z. B. P. P. Ewald (1923, 1927 und 1933), H. Mark (1926), H. Ott (1928), A. Schleede und E. Schneider (1929), E. Schiebold (1923, 1927 und 1932) usw.

1. Die Ausführungsform der Kamera[1]).

Die vom Verfasser angegebene Konstruktion einer „selbstindizierenden" universellen Drehkristallkamera ist unter anderem durch folgende besonderen Merkmale gekennzeichnet: die Kamera ist eine Kombination einer solchen für zylindrischen Film mit einer für ebenen Film. Der Filmzylinder enthält die besondere Schichtlinienblende für das Flächengitterdiagramm auf den ebenen Film. Der Blendenschlitz lässt nur das einfache Spektrum einer Schichtlinie durch, so dass es möglich ist, die andere Hälfte in einem gleichzeitig mit dem ersten Flächengitter aufnehmbaren normalen Schichtliniendiagramm aufzufangen, d. h. zwei sich röntgenometrisch ergänzende Diagramme in einer Exposition aufzunehmen. Kristallachse und Filmscheibe können dabei immer kontinuierlich durchrotieren, wobei geschlossene Flächengitterdiagramme erhalten werden.

Nachteilig ist, wenn die rotierende Filmscheibe senkrecht zum Primärstrahl steht, dass wegen des stark variierenden Abstandes Film-Kristall relativ ungünstige Belichtungsverhältnisse und -gegensätze bedingt werden. Es ist aber dargelegt worden[2]), dass es möglich ist, diesen Nachteil erheblich zu verringern, wenn man die Filmscheibe in „45°-Stellung" rotieren lässt, in welchem Falle überhaupt nur mit dem „einfachen" (halben) Schichtlinienschlitz gearbeitet werden kann. Nunmehr variieren die Belichtungsgegensätze im Flächengitterdiagramm nur über einen relativ kleinen Betrag, der Bereich aufgefangener Interferenzen ist auf $4\,\vartheta = 180°$ erweitert worden und man erzielt in diesem Falle eine maximale Annäherung des Diagrammes an die Verhältnisse im reziproken Gitter $\frac{1}{2}\lambda\mathfrak{H}$. Darauf und weiteres soll unten näher eingegangen werden.

In den Fig. 1 und 2 sind Photographien der „selbstindizierenden" Drehkamera wiedergegeben, die im wesentlichen nach den in der I. Mitteilung zur Kenntnis des Rotationsdiagrammes enthaltenen Angaben gebaut worden ist.

Die Figuren lassen zunächst sehen, dass bei Anwendung der Kamera als selbstindizierendes Röntgengoniometer in zweierlei Weise gearbeitet werden kann: 1. mit der rotierenden Scheibe in senkrechter Stellung zum „ersten" Primärstrahl, 2. mit der rotierenden Scheibe in „45°-Stellung" zur „ersten" Primärstrahlstellung. Wie schon früher

---

[1]) Die Kamera wird in verbesserter Ausführung vom Seemann-Laboratorium in Freiburg Br. hergestellt. [2]) E. Sauter, Z. Krist. 84, 466. 1933.

erwähnt wurde, ist die Schichtlinienblende ein feststehender Spalt, da die Aufnahme höherer Schichtlinien nach der von W. SCHNEIDER am WEISSENBERGschen Goniometer angewandten Methode der Neigung der Strahlenblende in den jeweiligen Schichtlinienwinkel ausgeführt wird[1]), wobei diese Methode hier in Verbindung mit den Schichtebenendiagrammen eigentlich erst zu sichtbarer Geltung gelangt (siehe später).

Fig. 1 zeigt die Kamera in der Stellung zur Aufnahme von Schichtebenendiagrammen für den Fall der rotierenden Scheibe in 45°-Position, und zwar in der speziellen Anordnung für die gleichzeitige Herstellung des Diagrammes der nullten Schichtebene und des normalen Drehkristalldiagrammes.

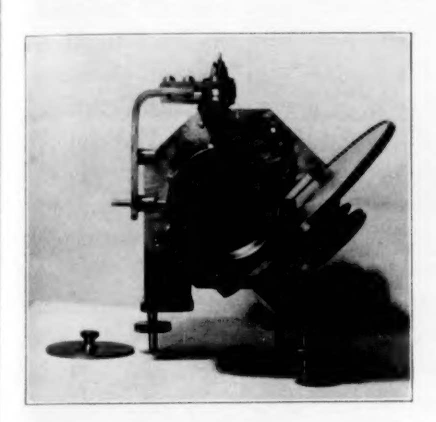


Fig. 1. Die Kamera in Aufnahmestellung mit „indizierender“ Scheibe in 45°-Stellung.

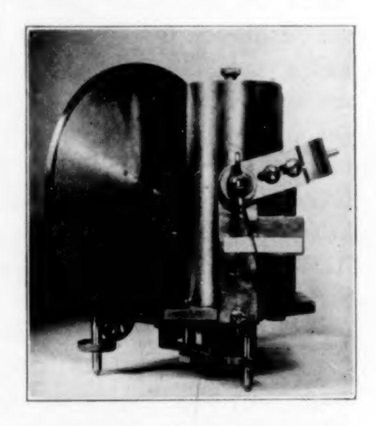


Fig. 2. Die Kamera in zweiter Aufstellungsart; die Methode der Einstellung der Strahlenblende in den genauen Schichtlinienwinkel.

In den gegen Licht verschliessbaren Filmzylinder wird der Film für die Drehkristallaufnahme eingelegt, wobei aber zweckmässigerweise der Teil des einfachen Äquatorspektrums aus dem Film ausgestanzt wird, der von der Schichtlinienblende auf die ebene Filmscheibe mit dem zweiten Film durchgelassen wird. Wenn die Kamera vor dem Röntgenrohr richtig justiert worden ist, wird am besten der Primärstrahl durch einige Rotationen zuerst auf den nichtdurchlochten Film einbelichtet und dann mit Hilfe der in Fig. 1 sichtbaren Bleifalle herausgeblendet, um Sekundärstreustrahlung zu unterdrücken und die Zentrierung kontrollierbar zu machen.

---

[1]) W. SCHNEIDER, Z. Krist. **69**, 41. 1928.

Zum Zwecke der Aufnahme von höheren Schichtebenen bleibt die Kamera in der Stellung der Fig. 1, die deswegen vorteilhaft ist, weil die Kamera bei der nunmehr erforderlichen Neigung der Strahlenblende in die Schichtlinienwinkel auf unveränderter Grundplatte stehen bleiben kann und nicht geneigt zu werden braucht.

Aus Fig. 2 geht hervor, wie man einfach und genau die Strahlenblende in den Schichtlinienwinkel einstellen kann. Mit dem neigbaren Strahlenblendenhalter fest verbunden ist ein genügend langer Zeiger. Der Drehpunkt desselben liegt genau in der Präparathöhe. Der obere Rand der sichtbaren horizontalen Millimeterskala verläuft senkrecht zur Zylinderachse und sein kürzester Abstand vom Drehpunkt ist gleich dem Abstand Präparat—Filmfläche (= effektiver Kameraradius). Wird nun die Strahlenblende in einen Schichtlinienwinkel geneigt, so beträgt die Länge des Skalenrandes von der Nullstellung bis zur neuen Stellung des Zeigers genau soviel Millimeter wie der Schichtlinienabstand auf dem vorher gemachten zugehörigen Drehkristalldiagramm. Hat man also z. B. aus dem Drehdiagramm den Abstand der ersten Schichtlinie von der nullten zu 5·5 mm gemessen und will die Strahlenblende in diesen Schichtlinienwinkel einstellen (damit bei der folgenden Aufnahme das Diagramm der ersten Schichtebene erhalten wird), so neigt man die Strahlenblende so, dass der Zeiger auf dem Skalenrand auch genau 5·5 mm von der Nullstellung aus abschneidet. Diese Operation kann also auch ziemlich schnell ausgeführt werden. Bei der Aufnahme höherer Schichtebenen als der nullten wird man in den Zylinder keinen Film mehr einlegen. Weiter muss jetzt die Bleistrahlenfalle abgenommen werden, weil an der Stelle des früheren Nullstrahles (bei der nullten Schichtebene) nunmehr eine Interferenz auftreten kann, z. B. einer „diatropen" Netzebene, die auf dem gewöhnlichen Drehdiagramm normalerweise nicht vorhanden sein kann.

Dass die oben abgebildete Kamera in der verschiedensten Weise universelle Anwendbarkeit für alle möglichen anderen Diagrammtypen ausser Röntgengoniometerdiagrammen zulässt, ist ohne Schwierigkeit zu entnehmen und bereits früher näher erläutert worden.

2. Zur Herstellung von Schichtebenendiagrammen.

Um einen Vergleich mit den seinerzeit gebrachten Diagrammen[1]) zu erlauben und um die Arbeitsweise der Kamera deutlicher zu zeigen, sei zuerst auf die Diagramme der Fig. 3 bis 5 eingegangen.

[1]) Z. Krist., loc. cit.

Die Figuren stellen die nullte, erste und zweite Schichtebene eines um die b-Achse gedrehten monoklinen Kristalls dar, aufgenommen mit der „indizierenden“ Scheibe in 45°-Strahlung. Es ist dies die-

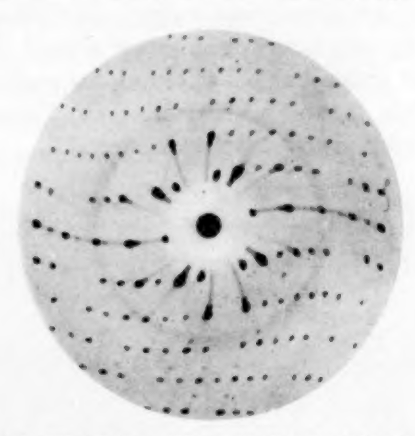


Fig. 3. Monoklines Netz. Nullte Schichtebene.

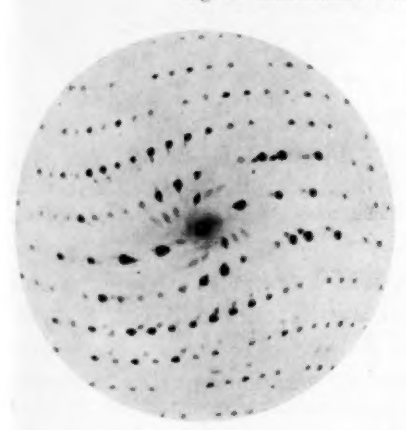


Fig. 4. Erste Schichtebene.

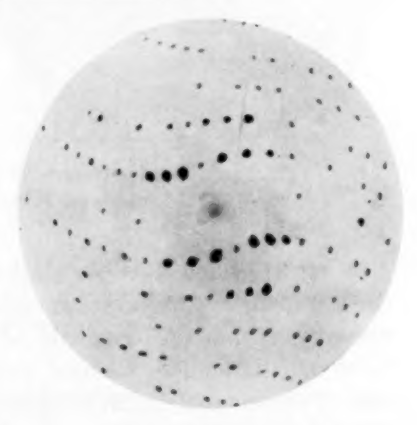


Fig. 5. Zweite Schichtebene. Indizierende Scheibe in 45°-Stellung zum Primärstrahl in Nullstellung.

selbe Substanz, deren Drehkristalldiagramm und nulltes Schichtebenendiagramm, wie erwähnt, schon gebracht worden ist, wobei aber letzteres so erhalten worden war, dass der Primärstrahl senkrecht zur rotierenden Filmscheibe stand. Ein Vergleich der beiden Nullschichtebenen bestätigt die damals gemachten Ableitungen und

lässt die günstigeren Intensitätsverhältnisse und einheitlicheren „Gittergeraden“ (eigentlich Gitter„krummen“) feststellen, wenn die Scheibe in 45°-Stellung rotiert. Die Fig. 4 und 5 geben die Schichtebenendiagramme der ersten und zweiten Schichtebene wieder, die, wie gesagt, so aufgenommen wurden, dass einmal die Strahlenblende in den Winkel der ersten Schichtlinie und das andere Mal in den der zweiten Schichtlinie geneigt wurde, ohne die Stellung des Kristalls und der Schichtlinienblende dabei zu ändern.

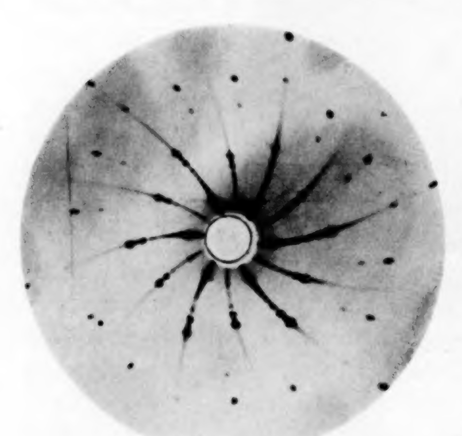


Fig. 6. Trigonales Netz. Nullte Schichtebene.



Fig. 7. Erste Schichtebene. Trioxymethylen, trigonal indizierende Scheibe senkrecht zum Primärstrahl in Nullstellung.

In der gleichen Weise sind die beiden Schichtebenendiagramme der Fig. 6 und 7 aufgenommen worden, die die nullte und erste Schichtebene eines um die trigonale Achse gedrehten Kristalls von Trioxymethylen darstellen, diesmal mit der rotierenden Scheibe senkrecht zum Primärstrahl in Nullstellung.

Eine Betrachtung dieser Schichtebenendiagramme lässt folgendes erkennen:

Die wiedergegebenen drei monoklinen Schichtebenendiagramme enthalten gleiche Schichtebenennetze, d. h., wenn man sie sinngemäss mit dem „Schichtebenenabstand“ übereinander anordnet, so bilden sie unmittelbar ein analoges Raumgitter wie das reziproke Gitter $\frac{1}{2}\lambda\mathfrak{H}$. Es ist beachtenswert, dass hierbei die höheren Schichtebenen insofern vollständig sind, als auch die auf dem gewöhnlichen Dreh-

diagramm fehlenden („diatropen“) Ebenenreflexe auftreten, infolge der Neigung der Strahlenblende.

Ebenso sind die Verhältnisse bei den interessanten Diagrammen des trigonalen Trioxymethylens. Zum besseren Erkennen der selbsttätigen Indizierung sind in Fig. 8 die beiden reziproken Flächengitter sinngemäss zur „Deckung“ gebracht worden, was man ebenso ausführen kann, wenn man einfach die Filme der beiden Schichtebenendiagramme richtig aufeinander legt. Es sind nämlich im vorliegenden

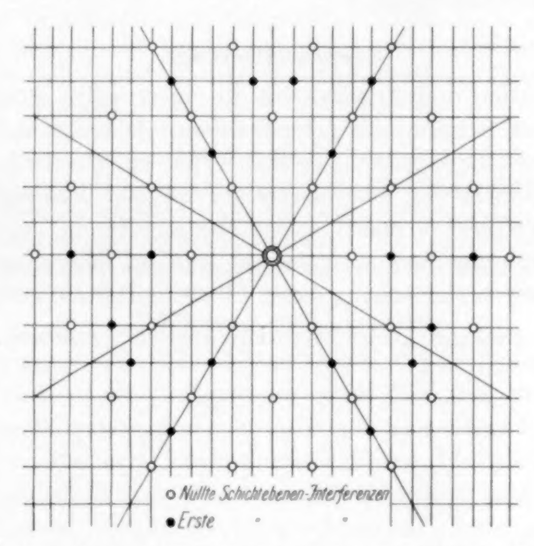


Fig. 8. **Reziprokes Gitter. Orthohexagonale Elementarzellen. Nullte und erste Schichtebene, entsprechend Fig. 6 und 7. (Nullte Schichtebenen-Interferenzen = leere Kreise; erste Schichtebenen-Interferenzen = ausgefüllte Kreise.)**

Falle in der nullten Schichtebene spezielle Auslöschungen vorhanden, wie die erste Schichtebene aufdeckt, die veranlassen, dass die im Nullschichtebenendiagramm vorhandenen „Elementarzellen“ des reziproken Gitters gerade halb so grosse Kantenlängen erhalten müssen.

Allgemein kann man einen Kristall immer dann in gleichen Schichtebenen mit der beschriebenen Kamera „durchschreiten“ oder „durchmessen“, wenn die Drehachse des Kristalls mit einer reziproken Gittergeraden zusammenfällt, d. h., wenn senkrecht zur Drehachse eine rationale Gitterebene liegt. Prinzipiell kann man alle Kristalle bis auf trikline in dieser Weise in Schichtebenen entlang e i n e r

Richtung aufnehmen. Ist die Drehachse parallel einer Kante eines Kristalls, fällt aber nicht mit einer „Flächennormalen“ (reziproke Gittergerade) zusammen, so sind die Flächengitter der höheren Schichtebenen („exzentrisch“) verzerrt gegen das der Nullschichtebene. Bei relativ geringen Abweichungen und niederem Schichtindex wird man trotzdem die Indices und Auslöschungen sofort ablesen können. Im besonderen ist es aber in diesem Falle einfacher, durch Umorientierung des Kristalls die benötigten Bereiche des reziproken Gitters mit Nullschichtebenen durchzugehen.

Zusammenfassung.

Konstruktion und Arbeitsweise der universellen Röntgenkamera des Verfassers werden näher beschrieben. Dieselbe stellt bei Anwendung als Röntgengoniometer den Typus einer selbstindizierenden Drehkristallkamera dar, weil hierbei der spezielle Fall realisiert wird, dass die Interferenzen derart schichtebenenweise in „vollständigen“ Flächengitterdiagrammen aufgefangen werden, dass durch die sinngemässe Übereinanderstellung dieser Flächengitter ein zum reziproken Gitter $\frac{1}{2}\lambda\mathfrak{H}$ analoges „Interferenzenraumgitter“ entsteht.

Über die Adsorptionswärme von Edelgasen und Kohlendioxyd an Ionenkristallen.

Von

Fritz Victor Lenel.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 9. 33.)

Die bei der Adsorption von Edelgasen und Kohlendioxyd an Ionenkristallen auftretenden Energien der Molekularattraktion werden theoretisch berechnet; es handelt sich hierbei um ein Zusammenwirken der LONDONschen Dispersionskraft, einer Influenzkraft sowie (bei polaren Gasen) einer Dipol- bzw. Quadrupolattraktion.

Die Adsorptionsisothermen von Argon, Krypton und Kohlendioxyd an feingepulverten Präparaten von Kaliumchlorid, Kaliumjodid, Lithiumfluorid, Cäsiumchlorid und Calciumfluorid werden unter Verwendung eines Hitzdrahtmanometers bei kleinen Drucken bestimmt. Aus der Temperaturabhängkeit der Adsorptionsisothermen wird die Adsorptionswärme erhalten. Die experimentellen und die theoretischen Ergebnisse werden miteinander verglichen (s. Tabelle 1).

Einleitung und Überblick.

In der gesamten reichhaltigen Literatur über Adsorptionserscheinungen fehlen merkwürdigerweise noch Beispiele, bei denen eine theoretische Berechnung der die Adsorption bewirkenden Kräfte bzw. die einer unmittelbaren Messung zugänglichen Adsorptionswärmen aus sonstigen physikalischen Daten exakt berechnet und mit Beobachtungsergebnissen verglichen werden konnten. Zwar gelang F. LONDON[1]) der Nachweis, dass bei der Adsorption einiger einfacher Gase an Holzkohle in erster Linie die von ihm entdeckten Dispersionskräfte wirksam sind, doch ist, wie LONDON selbst betont, auf die von ihm erzielte Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten der Adsorptionswärme noch kein entscheidender Wert zu legen, einerseits weil die seiner Rechnung zugrunde liegenden Vereinfachungen sehr weitgehend sind — für die Abstossungskräfte zieht er von seinen theoretischen Werten willkürlich 40 % ab — andererseits weil gerade bei der Adsorption an Holzkohle die Verhältnisse wegen der Ungleichmässigkeit der Oberflächenbeschaffenheit sehr kompliziert sind.

Daher erschien es angebracht, Bestimmungen der Adsorptionswärme bei einigen theoretisch möglichst einfach zu

[1]) F. LONDON, Z. physikal. Ch. (B) 11, 222. 1931.

behandelnden Beispielen durchzuführen, für welche bisher noch keine Messdaten vorliegen. Als Adsorbentien wählten wir Ionenkristalle, bei denen die Struktur und der energetische Zusammenhalt der einzelnen Bausteine als gut bekannt vorausgesetzt werden konnten und keine Komplikationen durch Unregelmäßigkeiten der Oberflächenbeschaffenheit zu erwarten waren. Als Adsorbate benutzten wir Edelgase (Ar, Kr) und CO_2. Die Ermittelung der Adsorptionswärme erfolgte indirekt durch Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsisothermen, da eine direkte calorimetrische Messung wegen der Geringfügigkeit der adsorbierten Mengen nicht durchführbar war. Es wurde bei so kleinen Drucken gearbeitet, dass die von den adsorbierten Molekülen belegte Oberfläche nur einen Bruchteil, meist unter 1 % der Gesamtoberfläche ausmachte, und der Verlauf der Adsorptionsisothermen daher genau oder wenigstens nahezu linear war, was soviel besagt, dass die ermittelten Adsorptionswärmen keine von gegenseitigen Kraftwirkungen der adsorbierten Moleküle herrührenden Anteile enthalten.

Was die theoretische Ermittelung der in Frage kommenden Adsorptionswärmen anbelangt, so handelt es sich bei der Adsorption von Edelgasen an Ionenkristallen um zwei Anteile, aus denen sich die gesamte Molekularattraktion zusammensetzt. Die wichtigste Rolle spielen auch hier die LONDONschen Dispersionskräfte, was vielleicht von vornherein nicht erwartet werden konnte. Es sei angenommen, das betrachtete Edelgasatom befinde sich in einer Lage, in der es möglichst viele Ionen der Gitterfläche berührt, d. h. in der das Potential der Dispersionskräfte ein Minimum hat; die Hauptaufgabe besteht dann in der Berechnung der Wechselwirkungsenergie zwischen dem Edelgasmolekül und jedem einzelnen der benachbarten Ionen des Gitters. Nach LONDON ist die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Teilchen gegeben durch

$$\varphi_D = \frac{3}{2} \frac{\alpha_E \cdot \alpha_J \cdot J_E \cdot J_J}{J_E + J_J} \cdot \frac{1}{R^6}, \tag{1}$$

wo α_E die Polarisierbarkeit des Edelgases, α_J die des betrachteten Ions, J_E eine charakteristische Energie des Edelgases, J_J eine charakteristische Energie des Ions und R der Abstand vom Mittelpunkt des Ions zu dem Mittelpunkt des Edelgasatoms ist. R setzen wir dabei für die das Edelgas berührenden Ionen gleich der Summe aus dem Ionenradius nach GOLDSCHMIDT[1]) und dem Radius des Edelgasatoms

[1]) Siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, 2. Ergänzungsband I, S. 68.

im Kristallgitter des festen Edelgases. Die erhaltenen Werte für die Wechselwirkungsenergie zwischen dem Edelgasatom und jedem einzelnen Ion summieren wir zu einer Gesamtwechselwirkungsenergie durch Dispersionskräfte, da wir nach LONDON (loc. cit., S. 235) annehmen dürfen, dass die Dispersionskräfte additiv sind.

Zu der Dispersionskraft kommt nun noch eine (numerisch durchweg weniger ins Gewicht fallende) Kraft durch einen Influenzeffekt, der darauf beruht, dass die elektrisch geladenen Ionen des Gitters in dem adsorbierten Edelgasatom ein elektrisches Moment erzeugen. Da das erzeugende Feld des Gitters sehr inhomogen ist, dürfen wir dabei nicht mit einer mittleren Polarisierbarkeit des Edelgasatoms rechnen; praktisch wird nämlich der grösste Teil des Effektes von demjenigen Teil der Elektronenhülle des Edelgasatoms herrühren, der sich den Gitterionen gegenüber befindet. In erster Näherung kann für die Wechselwirkungsenergie:

$$\varphi_J = \int \frac{(P - P_0)^2 \cdot \varrho}{J_E} \, d\tau \qquad (2)$$

geschrieben werden, wobei P das Potential an dem betrachteten Punkt, P_0 das Potential im Mittelpunkt des Edelgasatoms, ϱ die Elektronendichte und J_E eine charakteristische Energie (Mittelwert der Anregungsenergien) bedeutet, die man annähernd gleich der Ionisierungsspannung setzen kann.

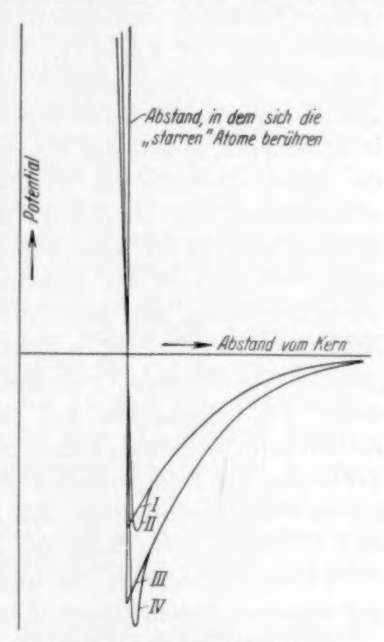


Fig. 1. Berechnete und wahre Potentialkurven (schematisch).

Das benutzte Rechenverfahren zur Ermittelung des Adsorptionspotentials beruht nun weiterhin auf der Annahme, dass die Edelgasatome und die Ionen des Gitters starre Durchmesser haben. Bis zu den durch diese Durchmesser gegebenen Kernabständen sollen für die Anziehungskräfte der LONDONsche Potenzansatz (1) und ein der Formel (2) entsprechender Ansatz für die Influenzkräfte gelten, bei kleineren Abständen soll plötzlich eine unendlich grosse Abstossungskraft auftreten. Diese Annahme ist sicher nicht exakt. Vielmehr

treten in Wirklichkeit einerseits schon vor Erreichen eines festen Abstandes Abweichungen von den benutzten Kraftgesetzen auf, z. B. die vernachlässigten höheren Näherungen der LONDONschen Dispersionskräfte, andererseits ist die Kurve des Abstossungspotentials nicht unendlich steil, sondern entspricht einer stetigen Funktion und macht sich ebenfalls noch bei grösseren als den starren Durchmessern bemerkbar. Der wirkliche Verlauf des Potentials entspricht also nicht der unserer Rechnung zugrunde liegenden schematischen Kurve I (Fig. 1), sondern etwa der Kurve II. Wie man erkennt, kann man nun durch geeignete Wahl eines starren Edelgasradius erreichen, dass sich diese beiden nicht exakt berechenbaren Abweichungen gerade gegenseitig kompensieren, indem das Minimum der wirklichen Potentialkurve II die gleiche Ordinate wie das der idealisierten Kurve I erhält. Es ist einleuchtend, dass der richtige Wert des hier zu verwendenden starren Edelgasradius in der Nähe desjenigen gleichfalls starren Radius liegen muss, den man in der üblichen Weise unter Berücksichtigung der Gitteranordnung aus dem Atomvolumen und der LOSCHMIDTschen Zahl erhält. Freilich ist es nicht verwunderlich, wenn auf diese Weise gewisse Abweichungen zwischen Experiment und Theorie auftreten, denen wir insbesondere bei der Adsorptionswärme von Argon an Kaliumjodid begegnen, indem in manchen Fällen durch das gewählte Verfahren die Kompensation der verschiedenen Vernachlässigungen nur unvollkommen gelingt. Ein Beispiel hierfür mögen die Kurven III und IV bieten, von denen die erstere den mittels des vereinfachten Verfahrens errechneten, die letztere den wahren (durch Abschätzung gewonnenen) Potentialverlauf bei Argon an Kaliumjodid andeutet[1]).

Während bei der Adsorption von Edelgasen an Ionenkristallen die Attraktion allein durch Dispersions- und Influenzkräfte zustande kommt, tritt bei polaren Gasen noch eine dritte Kraftwirkung hinzu. Lässt man beispielsweise Kohlendioxyd an Ionengittern adsorbieren, so muss man noch einen rein elektrostatischen Effekt

[1]) Es muss zwar zugegeben werden, dass gerade dieser Teil der Berechnung noch nicht als endgültig betrachtet werden kann, doch musste auf seine Vervollkommnung vorläufig verzichtet werden, da die Ausrechnung der höheren Näherungen der Dispersionskraft, deren Anteile sich bekanntlich nicht mehr additiv verhalten, grosse Schwierigkeiten verursacht. Die Ermittelung einer passenden Abstossungsfunktion hätte sich zwar unter Verwendung bekannter Ansätze leichter durchführen lassen, doch hätte die Verwendung einer solchen (ohne gleichzeitige Verwendung der höheren Näherungen der Dispersionskraft) das Ergebnis aus den oben angegebenen Gründen nicht verbessert sondern verschlechtert.

berücksichtigen, der sich aus der Wechselwirkung zwischen den geladenen Gitterpunkten und den ungleichmässig verteilten elektrischen Ladungen des Kohlendioxydmoleküls ergibt. Die entsprechende Energie ist offenbar darzustellen durch:

$$\varphi_E = \Sigma e P, \tag{3}$$

wobei e die Grösse der elektrischen Ladungen des CO_2-Moleküls bedeutet und P das Potential an der Stelle dieser Ladungen. Die Berechnung lässt sich aber nicht willkürfrei durchführen, da die Ladungsverteilung innerhalb der CO_2-Molekel nicht genau bekannt ist (den einzigen Anhalt bietet die Tatsache, dass das Carbonylradikal $C=O$ in organischen Verbindungen ein Dipolmoment von der Grösse $\mu = 2{\cdot}7 \cdot 10^{-18}$ besitzt). Es bleibt daher nichts anderes übrig, als den umgekehrten Weg einzuschlagen, indem man in einem Falle aus dem bekannten Anteil des elektrostatischen Effektes an der Gesamtadsorptionsenergie etwas über die Verteilung der elektrischen Ladung im adsorbierten Kohlendioxydmolekül auszusagen versucht. Allerdings kann es sich hierbei nur um eine rohe Abschätzung handeln, denn die Anteile der Adsorptionsenergie durch Dispersions- und Influenzkräfte, die von der gemessenen Adsorptionswärme subtrahiert werden, um zu dem rein elektrostatischen Anteil zu gelangen, sind gerade bei dem CO_2-Molekül, welches nicht kugelsymmetrisch ist, nur näherungsweise berechenbar. Immerhin lässt sich, wie man aus Tabelle 1 ersieht, mit einer Ladungsverteilung, die aus dem elektrostatischen Anteil der Adsorptionsenergie von CO_2 an KCl errechnet ist, auch die Adsorptionsenergie von CO_2 an KJ befriedigend wiedergeben.

Die insgesamt experimentell wie theoretisch erhaltenen Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 1 zusammengestellt.

Der in Spalte 2 angegebene Wert der Adsorptionswärme q_{ap} ist die differentiale Adsorptionswärme bei der Messtemperatur. Um von ihr zu der Adsorptionswärme q_{a0} beim absoluten Nullpunkt, d. h. zum Adsorptionspotential, das wir theoretisch berechnen, zu gelangen, müssten wir den Verlauf der spezifischen Wärme des Adsorbens im adsorbierten Zustand kennen. Man begeht nun zweifellos keinen grossen Fehler, wenn man annimmt, dass die spezifische Wärme im adsorbierten Zustand ungefähr gleich der spezifischen Wärme c_p im festen Zustand ist, was soviel besagt, dass die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionswärme q_{ap} etwa die gleiche sein wird, wie die der Verdampfungswärme. Die Verdampfungswärme des Argons beim Schmelzpunkt ist nun ungefähr gleich der Sublimationswärme beim absoluten

Tabelle 1. Vergleich der gemessenen und berechneten Adsorptionswärmen in Grammcalorien.

	Gemessene Adsorptionswärme q_{ap}	Adsorptionspotential $q_{ao} = \varphi_{exp}$	Energie durch Dispersionskräfte φ_D	Energie durch Influenzkräfte φ_J	Elektrostatische Energie φ_K	Theoretisches Adsorptionspotential φ_{theor}
1	2	3	4	5	6	7
Ar an *KCl*	2080	2100	1500	370	—	1870
Ar an *KJ*	2520	2500	1420	680	—	2100
Ar an *LiF*	1770	1800	1230	540	—	1770
Ar an *CsCl*	3560	3600	an (100) : 2400 an (110) : 1700	an (100) : 1100 an (110) : 800	—	an 100 : 3500 an 110 : 2500
Ar an CaF_2	3000	—	—	—	—	—
Kr an *KCl*	2620	2600	1930	550	—	2480
CO_2 an *KCl*	6350	—	2900	740	(2700)	(6340)
CO_2 an *KJ*	7450	—	3300	1140	3250	7690

Nullpunkt[1]). Dementsprechend konnte für das Adsorptionspotential (bei $T=0$) der abgerundete Wert der in der Nähe des Schmelzpunktes ermittelten Adsorptionswärme q_{ap} eingesetzt werden (Spalte 3)[2]).

Wie bereits erwähnt, zeigt sich, dass der von den LONDONschen Dispersionskräften herrührende Anteil des Gesamtpotentials durchweg erheblich grösser ist als das Potential der Influenzkraft (Spalte 4 und 5).

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten des Adsorptionspotentials der Edelgase (Spalte 7) darf im Hinblick auf die benutzten vereinfachenden Annahmen im grossen Ganzen als ausreichend bezeichnet werden. Bemerkenswert erscheint vor allem der zunächst nicht ohne weiteres verständliche, auffallend hohe Wert des Adsorptionspotentials des *Ar* an *CsCl*; derselbe wird aber durch die theoretische Berechnung bestätigt; er rührt von dem veränderten Gittertyp her und ist dadurch zu erklären, dass die Adsorption hier an den Kristallflächen 100 (Würfelflächen) statt-

[1]) Siehe W. NERNST, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes. 2. Aufl., Halle 1924, S. 149. [2]) Um die Adsorptionswärme bei $T=0$ mit dem theoretisch zu berechnenden Adsorptionspotential vergleichen zu können, hätte man strenggenommen zu der ersteren noch die Energie der Nullpunktsschwingung der adsorbierten Atome zu addieren. Da es sich in diesem Falle aber nur um einen Freiheitsgrad handelt, ist der fragliche Betrag (etwa 50 cal) so klein, dass er praktisch kaum ins Gewicht fällt oder wenigstens von der gleichen Grössenordnung ist wie die Unsicherheiten, mit denen die Umrechnung von q_{ap} auf φ ohnehin behaftet ist.

findet, die nur mit einer Ionenart besetzt sind, während bei dem *NaCl*-Gitter die Würfelfläche Anionen und Kationen in regelmässigem Wechsel und gleicher Anzahl enthält.

Was die Absolutwerte der Adsorptionswärmen anbelangt, so fällt es auf, dass dieselbe speziell bei dem System *Ar—KCl* etwa gleich der Verdampfungswärme des Argons (etwa 1800 cal) ist. Dieser Befund ist indessen bei näherem Zusehen nicht überraschend. Denn einerseits beträgt, wie sich leicht zeigen lässt, die Energie zur Entfernung eines *Ar*-Atoms von der Oberfläche eines *Ar*-Kristalls (unter entsprechender Verkleinerung von dessen Oberfläche) etwa zwei Drittel der Verdampfungswärme. Andererseits müssen die Dispersionskräfte zwischen *Ar* und K^+- bzw. Cl^--Ionen wegen des ähnlichen Aufbaues der Elektronenhüllen nahe die gleichen sein; nach dieser Abschätzung[1]) sollte daher der Anteil der Dispersionskraft an der Adsorptionswärme des *Ar* an *KCl* etwa 1200 cal betragen; doch ist diese Zahl, um zur gesamten Adsorptionswärme zu gelangen, um den von den Influenzkräften herrührenden Anteil (etwa 400 cal) zu vermehren.

Theoretischer Teil.

A. Zur Berechnung der Dispersionskräfte nach London.

Wie bereits im Vorangehenden ausgeführt wurde, ist die richtige Wahl der Radien für die Edelgasatome wesentlich für die Brauchbarkeit der theoretischen Resultate. Wir benutzten die sich aus den Gitterabständen der festen Edelgase ergebenden Werte, da wir es bei Atomen, die an einer Oberfläche adsorbiert sind, mit statischen Verhältnissen zu tun haben. Obgleich die getroffene Wahl sicher nicht willkürfrei ist, möge doch daran erinnert werden, dass es London auf die gleiche Weise (und nur auf diese Weise) gelang, aus seiner Theorie die richtigen Werte für die Verdampfungswärme einfacher Stoffe zu berechnen.

Die unserer Rechnung zugrunde liegenden Werte für die Polarisierbarkeit α und die charakteristischen Energien J der Gitterionen sind einer Arbeit von Mayer[2]) entnommen; er berechnet mit diesen Werten den Anteil der Londonschen Dispersionskräfte an der Gitterenergie

[1]) Auf einer ähnlichen Betrachtungsweise, die freilich weniger ins Detail geht, beruhen die Versuche von Lennard-Jones und Dent, theoretische Angaben über die Adsorptionswärme von Edelgasen an Ionenkristallen zu machen (J. E. Lennard-Jones und B. M. Dent, Trans. Farad. Soc. **24**, 100. 1928 und J. E. Lennard-Jones, Trans. Farad. Soc. **28**, 333. 1932). [2]) J. E. Mayer, J. chem. Physics **1**, 270. 1933.

der Alkalihalogenide. Die Polarisierbarkeiten sind aus den extrapolierten Brechungsindices für die Ionenkristalle gewonnen durch geeignete Aufteilung zwischen Anion und Kation. Für die charaksteristischen Energien dürfen nicht die an den freien Ionen gemessenen Ionisierungsspannungen benutzt werden; diese Werte geben nur die Arbeit wieder, die nötig ist, um ein Elektron von einem freien Ion abzutrennen. An der Oberfläche eines Ionenkristalles müssen wir aber ähnliche Verhältnisse annehmen wie im Inneren, wo zu der Abtrennungsarbeit des Elektrons aus der abgeschlossenen Schale noch die Arbeit gegen die Coulomb-Kräfte der umgebenden Ionen hinzukommt.

B. Zur Berechnung der Influenz- und Dipol- bzw. Quadrupolkräfte.

Zur Berechnung der Wechselwirkungsenergie durch Influenzkräfte ist das Integral[1])

$$\varphi_J = \int \frac{(P - P_0)^2 \cdot \varrho}{J} \, d\tau \tag{3}$$

auszuwerten. Hierzu müssen wir die Potentialverteilung an der Oberfläche des von uns betrachteten Ionengitters kennen. Für ein Gitter vom Steinsalztypus erhalten wir durch geeignete Spezialisierung einer von Born angegebenen allgemeinen Formel[2]) für das Potential an einem beliebigen Punkt an der Oberfläche des Gitters:

$$\left. \begin{aligned} P = \frac{4e}{a} \sum_{\text{ungerade } l}^{-\infty \to +\infty} \sum_{\text{ungerade } m}^{-\infty \to +\infty} \frac{e^{-2\pi \sqrt{l^2+m^2} \cdot \frac{z}{a}}}{\sqrt{l^2+m^2}} \cdot \frac{1}{1+e^{-\pi\sqrt{l^2+m^2}}} \\ \cdot \cos 2\pi l \frac{x}{a} \cdot \cos 2\pi m \frac{y}{a}, \end{aligned} \right\} \tag{4}$$

wo x und y die Koordinaten in der Gitterebene, z die Koordinate senkrecht zur Gitterebene sind; der Koordinatenanfangspunkt ist dabei in ein Gitterion der obersten Netzebene gelegt. a bedeutet die Gitterkonstante, e die elektrische Elementarladung und l und m sind zwei laufende Parameter[3]). Für das raumzentrierte Gitter des Cäsium-

---

[1]) Die Ableitung dieses Ansatzes verdanke ich Herrn Dr. E. Teller. Er ist nach dem üblichen Schrödingerschen Störungsverfahren zweiter Näherung gewonnen, indem die Anregungsenergien durch einen geeigneten Schwerpunkt ersetzt und dann mit Hilfe der Vollständigkeitsrelation die Summe über Produkte von zwei Integralen in ein einziges Integral umgeformt ist. Bei Anwendung der Formel auf ein homogenes Feld erhalten wir einen Näherungsausdruck für die Polarisierbarkeit. Einen ähnlichen Ausdruck hat bereits J. G. Kirkwood (Physikal. Z. **33**, 259. 1932) abgeleitet.

[2]) M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes (Leipzig) 1923, S. 722.

[3]) Eine entsprechende Formel für die Feldstärke hat E. Hückel (Adsorption und Kapillarkondensation, Leipzig 1928, S. 125) angegeben.

chlorids ergibt die Spezialisierung ein etwas anderes Ergebnis. Wir haben das Potential sowohl über der Fläche 100, der kristallographischen Spaltfläche des *CsCl* wie über der Fläche 110 berechnet, für die die Arbeit zur Trennung des Kristalls in zwei Hälften am kleinsten ist.

Für 100 ist:

$$\left.\begin{array}{c} P = \pm \frac{e}{a} \sum_{l}^{-\infty \to +\infty} \sum_{m}^{-\infty \to +\infty} \frac{e^{-2\pi\sqrt{l^2+m^2}\cdot\frac{z}{a}}}{\sqrt{l^2+m^2}} \\ \left\{ \frac{\cos 2\pi l \frac{x}{a} \cos 2\pi m \frac{y}{a} - e^{-\pi\sqrt{l^2+m^2}} \cos 2\pi l \left(\frac{x}{a}+\frac{1}{2}\right) \cos 2\pi m \left(\frac{y}{a}+\frac{1}{2}\right)}{1-e^{-2\pi\sqrt{l^2+m^2}}} \right\}. \end{array}\right\} \quad (5)$$

Für 110 ist:

$$\left.\begin{array}{c} P = \frac{\sqrt{2}\, e}{a} \sum_{l+m \text{ ungerade}}^{-\infty \to +\infty} \sum^{-\infty \to +\infty} \frac{e^{-2\pi\sqrt{l^2+\frac{m^2}{2}}\cdot\frac{z}{a}}}{\sqrt{l^2+\frac{m^2}{2}}} \\ \left\{ \frac{\cos 2\pi l \frac{x}{a} \cos 2\pi m \frac{y}{\sqrt{2}\, a} + e^{-2\pi\sqrt{l^2+m^2}\frac{1}{\sqrt{2}}} \cos 2\pi l \frac{x}{a} \cos 2\pi m \left(\frac{y}{\sqrt{2}a}+\frac{1}{2}\right)}{1-e^{-2\pi\sqrt{l^2+\frac{m^2}{2}}\sqrt{2}}} \right\}. \end{array}\right\} \quad (6)$$

Hier ist a die Gitterkonstante des Cäsiumchlorids.

Für die Berechnung der Elektronendichte ϱ in einem Atom hat Fermi[1]) eine Methode angegeben, die darauf beruht, dass die Ladungen sämtlicher Elektronen im Atom ausgeschmiert gedacht sind, unter der Annahme, dass der Kern die Elektronen am Auseinanderfliegen hindert und das Pauli-Prinzip (Fermistatistik) dafür sorgt, dass keine zu grosse Elektronendichte zustandekommt. Nach Fermi[2]) ist die Ladungsdichte in einem Atom im Abstand r vom Kern:

$$\varrho = \frac{2^{3/2}\pi \cdot m^{3/2} \cdot Z^{3/2} \cdot e^3}{3\, h^3} \cdot \frac{1}{r^{3/2}} \varphi^{3/2}\left(\frac{r}{\mu}\right), \quad (7)$$

wo $\mu = \frac{3^{2/3} \cdot h^2}{2^{13/3} \cdot \pi^{4/3} m e^2 \cdot Z^{1/3}}$ ist, e und m Ladung und Masse des Elektrons, h das Plancksche Wirkungsquantum, Z die Ordnungszahl des betrachteten Atoms bedeuten und $\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right)$ eine Funktion von r ist, die Fermi[3]) tabuliert hat. Die auf diese Weise erhaltene Verteilung der elektrischen Dichte im Atom reicht bis ins Unendliche. Für unsere Rechnung haben wir die willkürliche Annahme gemacht, dass die

---

[1]) E. Fermi, Quantentheorie und Chemie (Leipziger Vorträge 1928). S. 95.
[2]) E. Fermi, loc. cit., S. 98, Formel 10. [3]) E. Fermi, loc. cit., S. 97.

elektrische Dichte an der Stelle des gewählten Radius des Atoms (siehe oben) plötzlich auf Null abbricht. Zur Auswertung des Integrals (2) haben wir die Integration durch eine Summation ersetzt, indem wir das Gesamtvolumen des Edelgasatoms in Teilvolumina unterteilt haben, für die wir einen Mittelwert des Potentials und der Elektronendichte einsetzten. Fig. 2 verdeutlicht die Berechnung der Influenzenergie zwischen dem Kaliumchloridgitter und einem Argonatom, das senkrecht über einem Kaliumion der obersten Netzebene sitzt. Innerhalb des Argonatoms haben wir Flächen gleichen Potentials

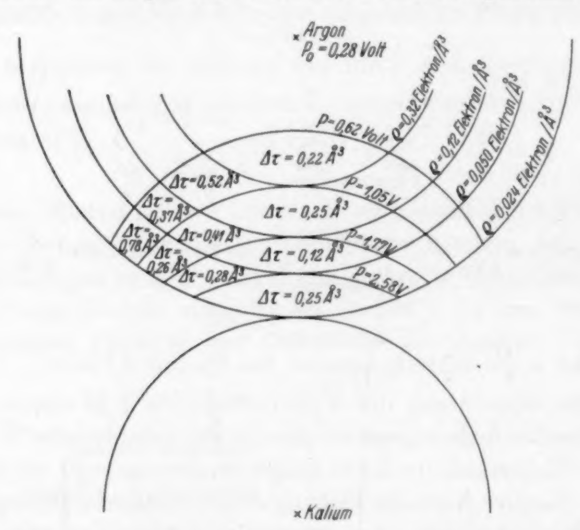


Fig. 2. Zur Berechnung der Influenzenergie von Argon an Kaliumchlorid.

und Flächen gleicher Elektronendichte eingezeichnet. Man sieht, dass nur der Teil des Argonatoms, der dem Kaliumion benachbart ist, wesentliche Beiträge zur Wechselwirkungsenergie liefert. Dieser Teil des Atoms wird durch die Flächen gleichen Potentials und gleicher Elektronendichte in zehn Teilvolumina unterteilt, die annähernd aus je zwei Kugelkalotten oder Differenzen von Kugelkalotten bestehen; für jedes von ihnen haben wir das Volumen, ein mittleres Potential und eine mittlere Elektronendichte berechnet. Wir können also für jedes der Teilvolumina das Produkt $(P-P_0)^2 \cdot \varrho \cdot \Delta\tau$ bilden; die Summe dieser Produkte dividiert durch die charakteristische Energie[1]), für

[1]) Eine solche Ersetzung des Schwerpunktes der Anregungsenergien durch die Ionisierungsspannung kann nur erlaubt sein, solange wir uns an Stellen in der Elek-

die wir die Ionisierungsspannung eingesetzt haben, ergibt den numerischen Wert des Integrals.

Die Potentialminima für die LONDONschen Kräfte befinden sich an Stellen, wo die Edelgasatome möglichst viele der Gitteratome berühren. Für die Influenzkräfte liegen die Potentialminima, wenigstens was die Gitter vom *NaCl*-Typ betrifft, etwas anders, nämlich dort, wo das Edelgasatom senkrecht über einem Kation der obersten Gitternetzebene sitzt (siehe Fig. 2). Schätzen wir die Wechselwirkungsenergie durch Influenzkräfte an den Stellen ab, wo die Dispersionskräfte ihr Potentialminimum haben, so ergibt sich, dass diese Energien hier um 10 bis 20% kleiner als die Maximalwerte sind, je nach dem betrachteten Beispiel. Diese Korrektionen sind an den in Tabelle 1 angegebenen Werten für die Energie durch Influenzkräfte bereits angebracht.

C. Besonderheiten beim Cäsiumchlorid.

Bei der Berechnung der Adsorptionswärme von Argon an Cäsiumchlorid erhebt sich die Frage, an welcher Fläche des Cäsiumchloridgitters die Argonatome adsorbiert sind. Die kristallographisch gefundene Spaltfläche des *CsCl* ist 100; wenn wir dagegen die Arbeit berechnen, die nötig ist, um das *CsCl*-Gitter längs der Fläche 100 und längs der Fläche 110 in zwei Teile zu trennen, so zeigt sich, dass wir für die Fläche 110 die kleinere Arbeit erhalten. Wir haben deshalb das Adsorptionspotential für beide Flächen 100 und 110 berechnet. Aus dem Vergleich der gemessenen und berechneten Werte in Tabelle 1 ergibt sich, dass die Adsorption offenbar an der kristallographischen Spaltfläche 100 stattfindet[1]).

tronenhülle des Atoms befinden, deren Ladung wesentlich von der äusseren Schale herrührt; bei unseren Rechnungen ist diese Bedingung stets erfüllt, da die weiter innen liegenden Teile des Atoms keinen wesentlichen Anteil zur Influenzenergie mehr liefern.

[1]) Für die Fläche 100 erhalten wir ein verschiedenes Adsorptionspotential, je nachdem die Argonatome an einer mit lauter Cäsium oder mit lauter Chlorionen belegten Fläche adsorbiert sind. Die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsisotherme darf also nicht durch eine e-Potenz, sondern muss durch die Summe zweier e-Potenzen mit verschiedenem Exponenten dargestellt werden. Die drei Temperaturen, bei denen wir die Adsorptionsisotherme gemessen haben, liegen aber zu nahe beieinander, um eine solche Trennung in zwei e-Potenzen willkürfrei durchführen zu können. Man wird annehmen müssen, dass unsere aus den drei gemessenen Adsorptionsisothermen berechnete mittlere Adsorptionswärme in der Nähe des grösseren Adsorptionspotentials liegt, das für die mit *Cs*-Ionen bedeckte 100 Fläche gilt und das in Tabelle 1 als berechnetes Adsorptionspotential für 100 angegeben ist.

D. Zur Berechnung des Adsorptionspotentials von CO_2.

Für die Abschätzung des Adsorptionspotentials von CO_2 an KCl und KJ müssen wir über die äussere Gestalt des CO_2-Moleküls eine Annahme machen. Wir haben unserer Rechnung ein Modell zugrunde gelegt, das aus zwei sich durchdringenden Sauerstoffatomen besteht. Den Kernabstand der Sauerstoffatome soll 2·26 Å betragen; das ist ein mittlerer Wert, wie er sich aus den recht gut übereinstimmenden interferometrischen Messungen mit Röntgenstrahlen[1]) und mit Elektronenstrahlen[2]) und aus Messungen des RAMAN-Effektes (Bestimmung des Trägheitsmoments)[3]) ergibt. Für den Radius des Sauerstoffatoms haben wir entsprechend der Wahl der Edelgasatomradien Messungen an dem Kristallgitter des festen CO_2 herangezogen. Da die Abstände zweier Sauerstoffatome im Gitter des CO_2, die nicht zum selben Molekül gehören zu $3{\cdot}2_3$ und $3{\cdot}4_5$ Å gefunden worden sind, haben wir den Radius des Sauerstoffatoms zu 1·68 Å angenommen.

Die Potentialminima für die Lage des CO_2 auf der Fläche 100 eines Kristalls vom $NaCl$-Typ sind für die Richteffektkräfte und die Dispersionskräfte dieselben und zwar befindet sich das Kohlenstoffatom in der Mitte des von vier Ionen gebildeten Quadrates, die beiden Sauerstoffatome liegen auf der Diagonalen zwischen den beiden positiven Kationen. Diese Lage ist allen Rechnungen des Adsorptionspotentials des CO_2 zugrunde gelegt. Für die Abschätzung der Dispersionskräfte ist so verfahren, als ob Kraftwirkungen nur zwischen den Kernen der Sauerstoffatome und des betrachteten Ions auftreten, während das Kohlenstoffatom ganz von den Elektronen der Sauerstoffatome abgeschirmt sei. Dabei setzten wir für die Polarisierbarkeit des Sauerstoffatoms die Hälfte des aus dem Brechungsindex des CO_2 errechneten Wertes von $2{\cdot}91 \cdot 10^{-24}$ cm³ und für die charakteristische Energie die Ionisierungsspannung des CO_2 von 14·3 Volt. Für die Abschätzung der Influenzkräfte haben wir die Elektronendichte benutzt wie sie sich nach FERMI für das Sauerstoffatom berechnet. Das Kohlenstoffatom trägt nichts zu den Influenzkräften bei, weil es sich in einer Lage befindet, wo das Potential des Gitters Null ist.

Die Grösse und Lage der elektrischen Ladungen im Kohlendioxydmolekül, die wir zur Bestimmung des elektrostatischen Anteils der Adsorptionsenergie brauchen, ist durch Zurückrechnen aus der

[1]) H. GAJEWSKI, Physik. Z. **33**, 127. 1932. [2]) R. WIERL, Ann. Physik (5) **8**, 544. 1931. [3]) W. V. HOUSTON und C. M. LEWIS, Pr. Nat. Acad. Washington **17**, 231. 1931.

experimentell gefundenen Adsorptionswärme des CO_2 an KCl gewonnen worden. Für den elektrostatischen Anteil ergibt sich auf diese Weise eine Energie von 2700 cal. Unter der Annahme, dass das Einzelmoment der Kohlenstoff—Sauerstoff-Bindung $\mu = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-18}$ betrage[1]), gelangt man dann zu einer elektrischen Ladungsverteilung, bei der sich in dem Kohlenstoffatom eine einfache positive und auf der Verbindungslinie zwischen Kohlenstoff- und Sauerstoffatom in einer Entfernung von 0·75 Å vom Kohlenstoffatom eine $^1/_2$fache negative Ladung befindet. Mit dieser Ladungsverteilung ist schliesslich der elektrostatische Anteil für die Adsorptionsenergie von CO_2 an KJ bestimmt worden.

Experimenteller Teil.

A. Die Adsorbentien.

Die Messung der Adsorptionsisothermen führten wir an feingepulverten Präparaten durch, deren Oberfläche nur grössenordnungsmässig bekannt war. Von Kaliumchlorid und Kaliumjodid benutzten wir Präparate von Kahlbaum, pro analysi bzw. D.A.B. VI., für Cäsiumchlorid stand uns ein sehr reines amerikanisches Präparat zur Verfügung, das vor dem Pulvern im Platintiegel geschmolzen wurde. Von Calciumfluorid hatten wir ein Stück eines natürlichen, farblosen, wasserhell durchsichtigen, norwegischen Flussspatkristalls, für Lithiumfluorid konnten wir einige reine aus der Schmelze gezogene Kristalle benutzen[2]). Alle Präparate wurden zunächst in einer Achatreibschale fein gepulvert; bei dem hygroskopischen Cäsiumchlorid musste dies unter Ausschluss von Feuchtigkeit geschehen. Eine mikroskopische Untersuchung ergab eine durchschnittliche Korngrösse von 0·1 mm für alle Pulver. Bei einem Volumen der Adsorbentien von 5 bis 10 cm^3 betrug also die Oberfläche grössenordnungsmässig $^1/_2$ m^2. Die Präparate wurden in dem Versuchsrohr, in dem später die Adsorption gemessen wurde, mehrere Stunden auf 350° unter kräftigem Evakuieren geheizt, bis an dem MacLeodschen Manometer kein messbarer Druck mehr abgelesen werden konnte (etwa 10^{-6} mm Hg). Kaliumchlorid, Kaliumjodid, Lithiumfluorid und Cäsiumchlorid haben bei 350°

[1]) Das Dipolmoment der Kohlenstoff—Sauerstoff-Bindung in Carbonylverbindungen ist bekanntlich etwa gleich $2{\cdot}7 \cdot 10^{-18}$ e.s.E. Wir nehmen an, dass durch die Häufung zweier Kohlenstoff—Sauerstoff-Bindungen an einem Kohlenstoffatom das Moment auf den Wert $1{\cdot}8 \cdot 10^{-18}$ e.s.E. erniedrigt wird, ähnlich wie dies vor allem bei den chlor-substituierten Methanen beobachtet wurde. [2]) Diese Kristalle verdanke ich der Freundlichkeit von Herrn Dr. Hilsch-Göttingen.

schon einen merklichen Dampfdruck; man darf also annehmen, dass ein Tempern bei dieser Temperatur die Oberfläche von allen adsorbierten fremden Molekülen frei macht. Das Präparat von Calciumfluorid wurde zur Kontrolle in einem Porzellanofen auf 1000° geheizt, um festzustellen, ob sich bei dieser Temperatur die Struktur der Oberfläche wesentlich ändert. Wir erhielten keinen Unterschied ausserhalb der Fehlergrenzen in den Adsorptionswärmen für das getemperte und das ungetemperte Präparat.

B. Die erste Versuchsanordnung.

Die erste Versuchsanordnung, die wir zur Messung von Adsorptionsisothermen des Kohlendioxyds an KCl und KJ benutzten, lehnt sich an die von LANGMUIR[1]) angegebene an, bei welcher bestimmte (kleine) Gasmengen mittels eines Systems von Pipetten in den Adsorptionsraum eingelassen und die sich einstellenden Gleichgewichtsdrucke bzw. Gleichgewichtskonzentrationen mit Hilfe eines McLEODschen Manometers gemessen werden. Die adsorbierte Menge n_a ergibt sich dann leicht als Differenz der eingelassenen minus der im Gasraum verbleibenden Gasmenge, die Adsorptionswärme q_{av} bei konstantem Volumen aus Messungen bei zwei verschiedenen Temperaturen zufolge der Formel[2]):

$$q_{av} = \frac{\left[\ln\left(\frac{c}{n_a}\right)_1 - \ln\left(\frac{c}{n_a}\right)_2\right] R}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}. \tag{8}$$

Um von q_{av} zu der isobaren Adsorptionswärme q_{ap} zu gelangen, ist dann noch die geleistete äussere Arbeit vom Betrage RT hinzuzufügen.

Das Temperaturbad für die Messungen mit CO_2 bestand aus Methylalkohol, der mit fester Kohlensäure bis auf die gewünschte Temperatur abgekühlt war; durch gelegentliches Einwerfen von etwas fester Kohlensäure konnte die Temperatur konstant gehalten werden. Die Temperatur wurde mit einem geeichten in halbe Grade eingeteilten Pentanthermometer gemessen.

Bei den mit dieser Anordnung ausgeführten Messungen ergab sich, dass die adsorbierte Gasmenge dem Gleichgewichtsdruck proportional war, d. h. dass die gemessenen Adsorptionsisothermen geradlinig waren. Die erhaltenen Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 2

---

[1]) I. LANGMUIR, J. Am. chem. Soc. **40**, 1361. 1918. [2]) Vgl. A. EUCKEN, Lehrbuch d. chem. Physik, S. 476, Leipzig 1930.

zusammengestellt. An Stelle der adsorbierten Mengen sind in derselben die Konzentrationen c_a angegeben, die die adsorbierte Substanzmenge als Gas in dem Adsorptionsgefäss einnehmen würde, wodurch die Anwendung der Gleichung (8) nicht beeinträchtigt wird.

Tabelle 2.

	T° abs.	c_0 (eingelassene Menge) in Mol/cm³ · 10^{10}	c (Gleichgewicht) in Mol/cm³ · 10^{10}	c_a (adsorbiert) in Mol/cm³ · 10^{10}	$\log \frac{c}{c_a}$	Adsorptionswärme q_{av}	Adsorptionswärme q_{ap}
CO_2 an KCl I	233	1·893	1·776	0·117	1·18	6100 cal	6500 cal
	203	2·109	1·430	0·679	0·32		
CO_2 an KCl II	213	2·402	1·559	0·843	0·267	5760 cal	6200 cal
	197	2·564	0·952	1·612	— 0·229		
CO_2 an KJ	242	1·031	0·758	0·273	0·444	7000 cal	7450 cal
	224	1·095	0·508	0·587	— 0·063		

C. Die Apparatur für Tieftemperaturmessungen (*Ar* und *Kr*).

Für die Messungen bei tiefen Temperaturen mit Argon und Krypton wurde eine neue Apparatur konstruiert, die eine exaktere Bestimmung der Adsorptionsisothermen ermöglichen sollte. Für die Druckmessung wurde das MacLeodsche Manometer durch ein Hitzdrahtmanometer ersetzt. Dieses Manometer hat erstens den Vorteil grösserer Genauigkeit bei kleinen Drucken, zweitens erlaubte es das Gesamtvolumen der eigentlichen Versuchsanordnung von etwa $^1/_2$ Liter auf 168 cm³ zu verkleinern.

Das von uns benutzte Hitzdrahtmanometer (siehe Fig. 3, *H*) bestand aus einem Glassockel, durch den drei Zuleitungsdrähte aus Einschmelzdraht durchgeführt waren. Zwischen je zwei der Zuleitungsdrähte und einem Glasstab als Halter waren eine lange und eine kurze Schlinge des Hitzdrahtes ausgespannt. Der Draht hatte einen Durchmesser von 20 μ und bestand aus einer Legierung von Nickel mit einigen Prozent Mangan, die einen grossen Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit besitzt. Über die Drahtschlingen war eine Glaskappe gestülpt, die mit dem Glassockel verschmolzen war. Der elektrische Widerstand des Hitzdrahtmanometers wurde mit einer Wheatstoneschen Brückenanordnung gemessen. Die lange Drahtschlinge bildete den einen Brückenzweig, während die kurze Drahtschlinge vor den Vergleichswiderstand geschaltet wurde. Auf diese

Weise fällt der Widerstand der Zuleitungsdrähte grösstenteils heraus und der nicht gewünschte Effekt der Wärmeableitung durch die Enden des Hitzdrahtes wird kompensiert. Der Vergleichswiderstand bestand aus einem Stöpselrheostaten, dem ein Kurbelrheostat so parallel geschaltet war, dass Änderungen des Vergleichswiderstandes um Tausendstel Ohme möglich waren. Die angelegte Spannung betrug $^1/_{10}$ Volt, die mit einer Potentiometerschaltung einem Akkumulator entnommen und mit Hilfe eines Millivoltmeters stets genau konstant gehalten wurde. Als Nullinstrument diente ein einfaches Spiegelgalvanometer.

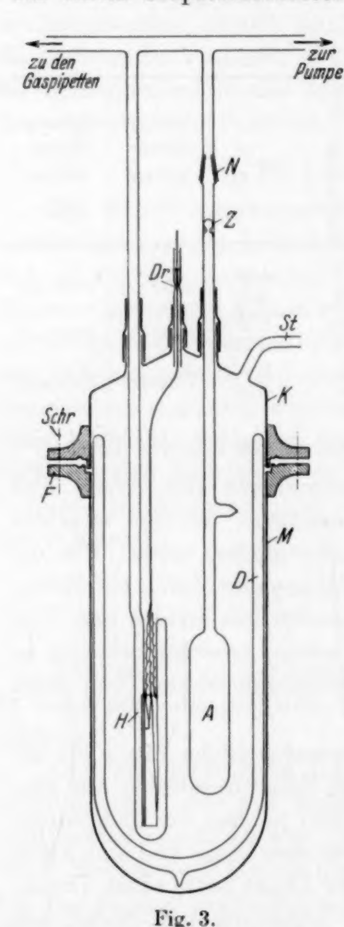


Fig. 3.
Skizze der Versuchsanordnung.

Für die Messungen mit Argon benutzten wir als Temperaturbad flüssigen Sauerstoff, für die Messung mit Krypton flüssiges Methan[1]). Durch Siedenlassen bei verschiedenen Drucken konnten die Badtemperaturen innerhalb eines genügend weiten Bereiches variiert werden.

Das verflüssigte Gas befand sich in einem 2 Liter fassenden DEWAR-Gefäss aus Glas *D* (siehe Fig. 3), das in einen Messingtopf *M* eingepasst war. Sein Kopf *K* wurde gegen einen Flansch *F* mit Gummiring gepresst. Die Zuführungsglasröhren für das Adsorptionsrohr *A* und das Manometer *H*, ein offenes Quecksilbermanometer, waren durch den Kopf durchgeführt und mit Gummischlauch gegen Druck gedichtet. *Dr* stellt eine mit erstarrtem Klebwachs gedichtete Durchführung für die Leitungsdrähte einer Heizvorrichtung dar. Unterdruck wurde mit der Wasserstrahlpumpe erzeugt und durch Einlassen von Nebenluft durch ein Nadelventil reguliert; Überdruck lieferten die siedenden Gase selbst, indem sie durch das gleiche Ventil gehemmt entwichen. Da es mehrere Stunden dauern würde, bis die geringe von aussen dem Temperaturbad zuströmende Wärmemenge das Bad auf die dem erhöhten

[1]) Die Gase wurden mit Hilfe von flüssiger Luft in einer besonderen Apparatur verflüssigt, die demnächst von Dr. K. CLUSIUS und W. BERGER in der Z. f. die ges. Kälteindustrie beschrieben werden soll.

Druck entsprechende Gleichgewichtstemperatur erwärmt hätte, war eine kleine mit 70 Volt betriebene Widerstandsheizung angebracht, durch die das Bad in einigen Minuten auf die gewünschte Temperatur erwärmt werden konnte.

Die Temperatur des Bades wurde aus dem Druck bestimmt, unter dem das verflüssigte Gas siedete. Zur Kontrolle diente ein Platinwiderstandsthermometer mit WHEATSTONEscher Brücke. Da die verflüssigten Gase, insbesondere der Sauerstoff, zu Siedeverzügen neigen, wurde das Bad mit einer kleinen Pumpe nach KAMERLINGH-ONNES[1]) dauernd gerührt[2]).

An das Adsorptionsgefäss schloss sich auf der einen Seite ein Pipettensystem an, mit Hilfe dessen man wie bei der ersten Apparatur eine bestimmte, bekannte Gasmenge in das Adsorptionsgefäss einlassen konnte, auf der anderen Seite sperrte ein Hahn gegen die Hochvakuumpumpen und das MACLEODsche Manometer ab, das jetzt nur noch zur Kontrolle des Hochvakuums diente. Das Adsorptionsrohr A konnte an dem Normalschliff N von der übrigen Adsorptionsapparatur abgenommen werden. Durch das Zerschlagsventil Z war der Raum, in dem sich das Adsorbens befand, von dem Hitzdrahtmanometer getrennt. Das Evakuieren während des Ausheizens des Adsorbens ging durch einen Ansatzstutzen vor sich, der nach dem Ausheizen im Vakuum abgeschmolzen wurde.

Eine einzelne Messung spielte sich etwa folgendermassen ab: Nach Einstellung einer konstanten Temperatur des Kältebades und des mit der bestimmten Spannung versehenen Hitzdrahtmanometers wird der zu den Pumpen führende Hahn geschlossen und durch das Pipettensystem eine bestimmte Gasmenge eingelassen. Der Widerstand des Manometers sinkt nun und nimmt nach etwa 5 Minuten einen neuen konstanten Wert an; dann wird eine zweite Portion Gas eingelassen usw. Der Zusammenhang zwischen der bekannten Konzentration und dem gemessenen Widerstand wird graphisch aufgetragen (siehe Fig. 4). Auf diese Weise wird das Manometer für die drei verschiedenen Temperaturen, bei denen die Messung vor sich gehen soll, geeicht. Zu Beginn der eigentlichen Messung wird das Zerschlagventil mittels eines magnetisch geführten Eisenstückchens zerschlagen und nochmals evakuiert, um eventuell noch vorhandene Gasreste zu entfernen. Nach Schliessen des zur Pumpe führenden Hahnes wird nunmehr durch das Pipetten-

[1]) H. KAMERLINGH-ONNES, Communications from the Physical Laboratory of the University of Leiden Nr. 123, S. 6. [2]) Das Widerstandsthermometer und die Rührvorrichtung sind auf Fig. 3 nicht eingezeichnet.

Tabelle 3.

	Dampfdruck des Bades in mm Hg	T^{0} abs.	c_0 in Mol/cm³ $\cdot 10^{10}$	c in Mol/cm³ $\cdot 10^{10}$	c_a in Mol/cm³ $\cdot 10^{10}$	$\log \frac{c}{c_a}$	Adsorptionswärme q_{av} (Einzelwerte)	Adsorptionswärme q_{av} (Mittel)	Adsorptionswärme q_{ap}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ar an KCl	P_{O_2}: 1087	93·83	1·460 2·326	1·353 2·157	0·107 0·169	1·103 1·107	1920 cal	1900 cal	2080 cal
	741	89·97	1·746	1·551	0·192	0·909			
	490	86·22	1·669 2·780	1·408 2·389	0·261 0·391	(0·733) (0·781)	1880 cal		
			auf $c = 0$ extrapoliert			0·716			
Ar an KJ	P_{O_2}: 1102	93·97	1·137 1·705	0·868 0·292	0·269 0·413	0·508 0·496	2300 cal	2340 cal	2520 cal
	754	90·16	1·147 1·721	0·747 0·132	0·400 0·589	0·270 0·283			
	501	86·41	1·158 1·741	0·611 0·953	0·547 0·788	(0·049) (0·084)	2380 cal		
			auf $c = 0$ extrapoliert			0·030			
Ar an LiF	P_{O_2}: 1105	94·00	1·231 1·848	0·963 1·426	0·268 0·422	0·553 0·529	1550 cal	1590 cal	1770 cal
	741	89·99	1·241 1·862	0·887 1·354	0·354 0·508	(0·398) (0·423)			
			auf $c = 0$ extrapoliert			0·380			
	502	86·43	1·220 1·827	0·775 1·200	0·445 0·627	(0·243) (0·281)	1620 cal		
			auf $c = 0$ extrapoliert			0·218			
Ar an $CsCl$	P_{O_2}: 736	89·92	1·185 1·761	1·037 1·541	0·148 0·220	0·846 0·845	3550 cal	3380 cal	3560 cal
	501	86·41	1·138 1·728	0·855 1·315	0·283 0·413	0·489 0·502			
	328	82·89	1·112 1·693	0·668 1·064	0·444 0·629	(0·179) (0·227)	3200 cal		
			auf $c = 0$ extrapoliert			0·152			

Ar an CaF_2 getempert	P_{O_2}: 1072	93·68	1·247	0·429	0·816	(— 0·283)			
			1·871	0·693	1·178	(— 0·232)			
			auf $c = 0$ extrapoliert			— 0·337	2800 cal	2900 cal	3080 cal
	745	90·04	1·247	0·276	0·971	(— 0·546)			
			1·871	0·463	1·408	(— 0·480)			
			auf $c = 0$ extrapoliert			— 0·600	3000 cal		
	503	86·45	1·229	0·151	1·078	(— 0·852)			
			1·844	0·285	1·559	(— 0·738)			
			auf $c = 0$ extrapoliert			— 0·903			
Ar an CaF_2 ungetempert	P_{O_2}: 1072	93·68	1·247	0·606	0·641	(— 0·131)			
			2·173	1·140	1·033	(+ 0·040)			
			auf $c = 0$ extrapoliert			— 0·301	2680 cal	2680 cal	2860 cal
	503	86·45	1·229	0·232	0·997	(— 0·635)			
			2·156	0·517	1·539	(— 0·500)			
			auf $c = 0$ extrapoliert			— 0·824			
Kr an *KCl*	P_{CH_4}: 1087	116·50	1·116	1·026	0·090	1·058	2400 cal	2400 cal	2620 cal
			1·672	1·540	0·132	1·068			
	746	111·62	1·092	0·957	0·135	0·851			
			1·656	1·464	0·192	0·880			

system wiederum eine bekannte Gasmenge in das Adsorptionsgefäss eingelassen. Aus dem sich einstellenden Widerstand des Hitzdrahtmanometers ergibt sich dann an Hand der Eichkurve unmittelbar die Gleichgewichtskonzentration c im Gasraum. Ähnlich wie oben ergibt sich ein Relativwert für die adsorbierte Menge aus der Differenz $c_0 - c$, in der c_0 die Gaskonzentration bedeutet, die sich bei Abwesenheit eines Adsorbens einstellen würde. Diese wurde im allgemeinen aus dem Volumverhältnis der Versuchsanordnung und der Einfüllpipette, sowie dem in letzterer herrschenden Druck ermittelt; zur Kontrolle wurde indessen bei jeder Versuchsreihe wenigstens bei einer Temperatur ein besonderer Versuch zur Durchführung gebracht, bei welchem das eigentliche Adsorbens durch einige Glasperlen ersetzt war, die das gleiche Volumen einnahmen. Es zeigte sich auf diese Weise, dass die Gefässwände nicht in merklichem Umfang an der Adsorption beteiligt waren.

Fig. 4 gibt die mit *Ar* und *LiF* erhaltenen unmittelbaren Messungen graphisch wieder. Die Kreuzchen bezeichnen die Eichpunkte bei den verschiedenen Temperaturen, die Kreise die gemessenen Gleichgewichtskonzentrationen c, die Sternchen die Konzentrationen c_0, die bei dem Leerversuch bei 89·99° gefunden wurden.

In Tabelle 3 sind die Einzelresultate der Messungen von Argon an *KCl*, *KJ*, *LiF*, *CsCl*, CaF_2 und Krypton an *KCl* zusammengestellt. Die Adsorptionswärmen sind wiederum nach Formel (8) berechnet. Dabei musste freilich berücksichtigt werden, dass hier die Adsorptionsisothermen, namentlich bei den tieferen Temperaturen, nicht mehr immer genau linear verliefen, so dass eine Extrapolation nach kleinen Drucken vorgenommen werden musste, wobei die bekannte LANGMUIRsche Formel

$$c_a = \frac{a b c}{1 + a c}$$

Verwendung fand. Wie man aus dem Vergleich der Einzeladsorptionswärmen (Spalte 8), die aus den Adsorptionsisothermen bei je zwei Temperaturen berechnet sind, mit den mittleren Adsorptionswärmen (Spalte 9) ersieht, beträgt die Fehlergrenze für die Adsorptionswärme einige Prozent.

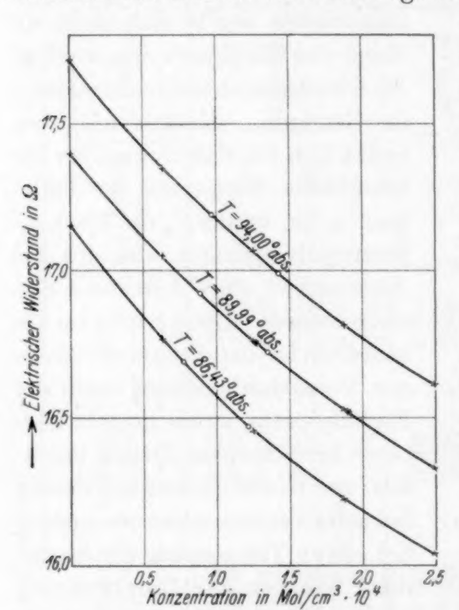


Fig. 4. Graphische Darstellung der Eich- und Adsorptionsmessung (Argon an Lithiumfluorid).

Herrn Professor EUCKEN möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und die wertvolle Unterstützung bei ihrer Durchführung herzlich danken. Ebenso bin ich Herrn Dr. TELLER für seine Hilfe bei der Bearbeitung des theoretischen Teiles zu grossem Dank verpflichtet. Endlich erlaube ich mir, der JUSTUS LIEBIG-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichtes, die mir durch ein Stipendium die Arbeit in Göttingen ermöglichte, auch an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank auszusprechen.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Die Brechungsindices und Refraktionen verdünnter Elektrolytlösungen.

II. Verbesserung der interferometrischen Methodik und Messungen mit Thalliumchlorid und Thalliumnitrat.

Von

A. E. Brodsky und N. S. Filippowa.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 7. 33.)

Die in der ersten Arbeit beschriebene interferometrische Methodik der Messung von Brechungsindices in verdünnten Lösungen wurde verbessert und auf Messungen mit den wässerigen Lösungen von *TlCl* und $TlNO_3$ angewendet.

In einer früheren Arbeit eines von uns mit J. M. Scherschewer[1]) wurde die Methodik der Messung von Brechungsindices verdünnter Lösungen mit einem Interferometer beschrieben. Dort waren auch die Messfehler diskutiert und auf die Möglichkeit bedeutender weiterer Verbesserung der Genauigkeit hingewiesen. An dieser Stelle sind solche Verbesserungen, welche die monochromatische Beleuchtung und ein Verfahren zur Bestimmung von ganzen Interferenzstreifen betreffen, ebenso wie Messungen mit Thalliumchlorid- und Thalliumnitratlösungen beschrieben. Diese Salze wurden gewählt, um die Lücke über die Brechungswerte der Thalliumsalze auszufüllen. Ausserdem liefert *TlCl* ein Beispiel der Anwendung unserer Methode auf schwerlösliche Salze.

Verbesserung der Methodik.

Statt durch einen Monochromator einen engen Ausschnitt des kontinuierlichen Bogenspektrums auszublenden, haben wir mit bestimmten Spektrallinien beleuchtet. In dieser Arbeit wurde die gelbe *He*-Linie (5875·6 Å) und die blaue *Hg*-Linie (4358·3 Å) benutzt. Für die erste diente ein Geissler-Rohr, für die zweite das Licht einer selbstgefertigten Quecksilberbogenlampe aus Glas (Bogenlänge 7 cm, Stromstärke 3 A), welche während des Betriebes mit Luft gekühlt wurde. Die Linien wurden mit einem Monochromator isoliert. Die drei *Hg*-Linien wurden nicht voneinander getrennt, was nicht störend wirkte, da nur die eine genug lichtstark ist, um in dem Interferometer

[1]) A. E. Brodsky und J. M. Scherschewer, Z. physikal. Ch. (A) **155**, 417. 1931.

deutliche Streifen zu erzeugen. Alle 200 Streifen des Kompensatorbereiches des Interferometers blieben hell und scharf.

Die Benutzung von monochromatischem Licht einzelner Spektrallinien beseitigt die Fehler, welche durch schlechte Monochromatisierung verursacht waren. Sie betrugen in der früheren Arbeit, wie dort erwähnt war, fast die Hälfte der Gesamtfehler ($2 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta n$).

Bei Fortsetzung unserer früheren Messungen erwies es sich, dass das in der ersten Arbeit benutzte Verfahren die Zahl der ganzen Interferenzstreifen zu bestimmen, mangelhaft war[1]), was zu erheblichen Fehlern im Endergebnis führen kann, wenn der gelöste Stoff eine Dispersion hat, welche sehr verschieden von der Dispersion des Kompensatorglases ist.

Im weissen Licht unterscheiden sich die Interferenzstreifen durch die Art ihrer farbigen Fransen, was ermöglicht, die Nullstreifen zu finden. Im monochromatischen Licht sind aber alle Streifen ganz ähnlich und die Nullpunktslage muss besonders im weissen Licht oder mit stetig veränderlicher Wellenlänge bestimmt werden, was in der ersten Arbeit ausführlicher beschrieben war. Dabei wurde aber die Wanderung der Nullage nicht genug berücksichtigt. An den Wanderungsstellen konnte sogar nicht immer ein bestimmter Nullstreifen identifiziert werden, was in konzentrierteren Lösungen manchmal geschah.

Die Bestimmung der ganzen Interferenzstreifen, auf welche das Interferenzbild durch eine Gangdifferenz verschoben wird, ist eine Frage, welche noch nicht genügend einfach gelöst war. Zu den in dem vorigen Artikel zitierten Arbeiten sind ergänzend folgende neue Veröffentlichungen zu erwähnen: HANSEN[2]) schlägt vor, die Kompensation durch Gläser mit verschiedener Dispersion vorzunehmen, was schwer durchführbar ist und die Stabilität des Interferometers beeinträchtigen kann. GEFFCKEN[3]) benutzt eine Küvette, deren optische Länge stetig durch Drehung verändert werden kann. Das Verfahren ist sehr vorteilhaft, erfordert aber eine spezielle Anordnung zu dem käuflichen Interferometer. KARAGUNIS, HAWKINSON und DAMKÖHLER[4]), welche die Nullpunktswanderung ausführlich diskutiert haben, stellen

---

[1]) Auf die dadurch für KCl in unseren früheren Angaben entstandenen Fehler wurden wir zum erstenmal von Herrn Dr. W. GEFFCKEN hingewiesen, wofür wir ihm unseren Dank aussprechen. Entsprechende Korrekturen für KCl und KNO_3 werden demnächst veröffentlicht. [2]) G. HANSEN, Z. Instr. **50**, 460. 1930. [3]) W. GEFFCKEN, Z. Elektrochem. **37**, 233. 1931. [4]) G. KARAGUNIS, A. HAWKINSON und G. DAMKÖHLER, Z. physikal. Ch. (A) **151**, 447. 1931.

für jeden gelösten Stoff eine spezielle Verschiebungskurve auf, indem die Streifen durch den Achromatisierungsgrad unterschieden werden und ihre Wanderung durch Eintropfen von Wasser verfolgt wird. Das Verfahren gilt nur für weisses Licht und ist ziemlich umständlich.

Das von uns ausgearbeitete Verfahren ist am einfachsten durch ein Beispiel zu erläutern. In Fig. 1 sind die Streifenzahlen für verschieden konzentrierte Lösungen von *TlCl* dargestellt (20°, gelbe *He*-Linie, grosse Küvette von 3·986 cm Länge). Höheren Konzentrationen entsprechen zwei (für $TlNO_3$ sogar drei bis vier) Punkte,

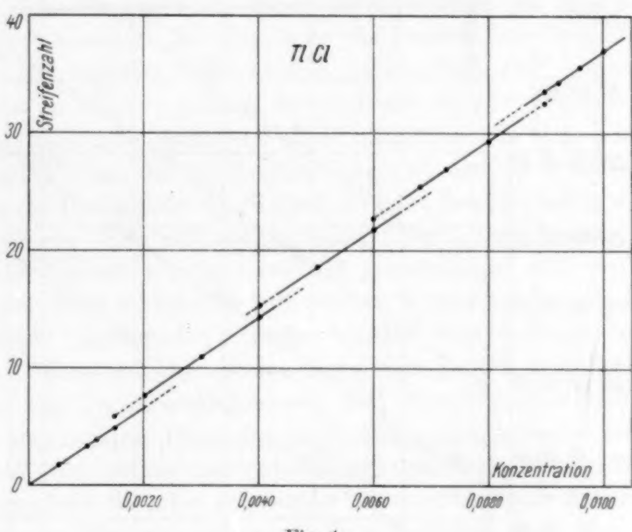


Fig. 1.

welche die Kompensation im weissen Licht in demselben Grade zeigen. Durch eine stetige Kurve vereinigt, was nur sehr mangelhaft ausführbar ist, geben ausserdem die Punkte nicht die richtige Beziehung zwischen der Streifenzahl und der Konzentration. Das lässt sich deutlich bei Messungen in zwei verschieden langen Küvetten nachweisen. Z. B. für $c = 0·004$ norm. findet man in der Küvette von 3·986 cm 13·96 Streifen und in der Küvette von 1·999 cm 6·53 Streifen. Ihr Verhältnis ist 2·14 statt des Verhältnisses der Küvettenlängen 1·99, nimmt aber den richtigen Wert an, wenn man von 13·96 einen Streifen abzieht. Für $c = 0·002$ norm. sind die Verhältnisse der Streifenzahlen $7·44 : 3·26 = 2·28$ ohne Korrektur und $6·44 : 3·26 = 1·98$ mit dieser. Weitere Beispiele sind aus den Tabellen zu entnehmen.

Die stetige Kurve muss also durch eine stufige ersetzt werden. Die Stufen sind von der Höhe eines Streifens und entsprechen jede einer Verschiebung der scheinbaren Nullage um einen ganzen Streifen. Sie haben den gleichen Abstand, weil die Interferenz eine periodische Gestalt hat. In der Nähe von diesen Stufen ist die erwähnte Unbestimmtheit in der Nullpunktslage zu bemerken.

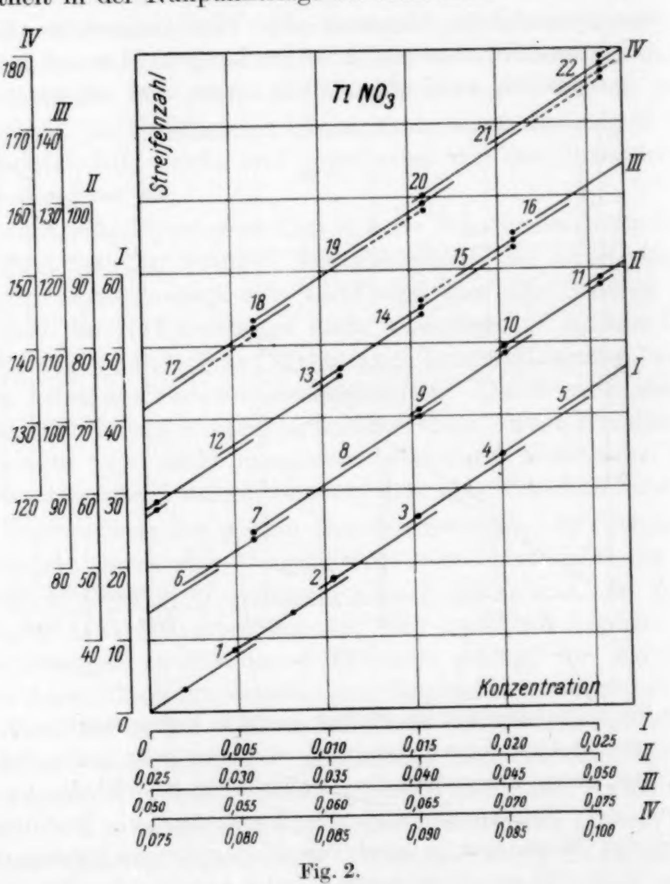


Fig. 2.

Die Aufstellung solcher Stufenkurven ist nicht sehr leicht, ein einfacheres Verfahren wissen wir jedoch nicht. Die anfängliche Richtung der wahren Kurve bekommt man durch Messungen mit Konzentrationen, welche genügend klein sind, um eine Verschiebung für sicher ausgeschlossen zu halten (Kontrolle durch Messung in zwei verschieden langen Küvetten). Die Entstehung von Stufen äussert

sich durch die erwähnte abnorme Grösse des Verhältnisses der Küvettenlängen. Dieses Merkmal bei nicht zu hohen Konzentrationen ist genügend eindeutig. Es ist z. B. eindeutig möglich, zwischen den Streifenzahlverhältnissen in zwei Küvetten: 7:3, 6:3, 5:3, 7:2 usw. das Richtige zu wählen und somit die Verschiebung in jeder Küvette einzeln zu finden, da das Verhältnis sich bis auf einige Promille genau messen lässt. Wenn die anfängliche Richtung der wahren Kurve und das richtige Küvettenverhältnis festgestellt sind, ist es schon nicht schwer, schrittweise die Lage weiterer Stufen festzustellen. Die Richtigkeit der Stufenkurve kann durch die Gleichheit der Stufenabstände kontrolliert werden. Auf Fig. 2 ist die Stufenkurve für $TlNO_3$ dargestellt (20°, mittlere Küvette und gelbes *He*-Licht). Um den Massstab nicht zu klein zu wählen, ist die Kurve in vier Abschnitte geteilt, Bei den Messungen benutzten wir Zeichnungen von etwa 1 m^2. Dann entspricht 0·2 mm der Ablesegenauigkeit an dem Interferometer.

Um die Richtigkeit der Stufenkurven zu prüfen, haben wir wiederholt folgende Kontrollmessung ausgeführt: Die Lösung von bestimmtem Gehalt wurde vorsichtig tropfenweise mit verdünnteren Lösungen, dann schliesslich mit reinem Wasser verdünnt. Die durch das Sehfeld wandernden Streifen wurden stets verfolgt und durchgezählt. Diese Art der Bestimmung von ganzen Streifenzahlen ist offenbar von Verschiebungsfehlern frei, aber sehr umständlich. Z. B. musste man mehrere Hunderte von Tropfen nach jedesmaligem Rühren verfolgen und ebensoviele Ablesungen machen. Solche Messungen brauchen einige Stunden gespannter ununterbrochener Arbeit und sind also nur zur Eichung geeignet. Zwei Beispiele seien hier erwähnt:

1. $TlNO_3$. $c = 0·0608$ norm. Ablesung: 107·01 oder 108·01 Streifen in der mittleren Küvette. Bei Verdünnen bis auf 67·0 abgelesene Streifen sind 36 Streifen durchgewandert. Die Summe $67 + 36$ ist um 4 bzw. 5 Streifen kleiner als die erste Ablesung, was genau der Zahl der Verschiebungen in der Stufenkurve (Fig. 2) zwischen 107 bzw. 108 und 67 entspricht.

2. $TlNO_3$. $c = 0·0270$ norm. Ablesung: 48·22 oder 47·22, was an der Kurve 5 bzw. 6 Verschiebungen entspricht. In der Tat sind bei der Verdünnung bis auf $c = 0$ 42 ganze Streifen durchgewandert.

Korrektion für die Küvettenlänge.

Eine weitere, allerdings sehr kleine Korrektur, welche den von uns benutzten Küvetten eigentümlich ist, war in der ersten Arbeit

unberücksichtigt geblieben. Das Verhältnis $K = \frac{m_2}{m_1}$ der Längen zweier Küvetten, interferometrisch bestimmt (m = die Streifenzahl), bleibt selbst nach der Verschiebungskorrektion nicht konstant, sondern strebt zu einer oberen Grenze bei steigendem m. Der Gang wird nur durch die Grösse m bestimmt und ist derselbe für verschiedene Lösungen, welche von uns gemessen waren und teilweise Gegenstand einer nächsten Veröffentlichung werden. Die Ursache dieses Ganges liegt also in geometrischen Eigentümlichkeiten der Küvetten, welche von uns nicht endgültig festgestellt worden sind.

Als ausgeglichene Mittel zahlreicher Messungen mit sechs verschieden konzentrierten Elektrolyten fanden wir folgende Beziehung gut erfüllt (vgl. mit den K der Tabelle 3):

$$K = K_0 - \frac{r}{m_1}, \tag{1}$$

wo K das Verhältnis $\frac{m_2}{m_1}$ in der grossen (m_2) und mittleren (m_1) Küvette ist und die Konstanten für He-Licht folgende Werte haben:

$$K_0 = 1{\cdot}994 \quad \text{und} \quad r = +\,0{\cdot}035.$$

Der Gang von K äussert sich in dem Endergebnis in Gestalt einer kleinen Korrektion an dem Brechungsindexdifferenz Δn. In (3) eingeführt und in eine Reihe entwickelt, gibt (1):

$$\Delta n = \frac{(m_1 + m_2)\lambda}{2L_1(1+K)} = \frac{(m_1 + m_2)\lambda}{2L_1(1+K_0)}(1+a)$$

mit der Korrektion:

$$a = \frac{r}{m_1(1+K_0)} = \frac{0{\cdot}035}{m_1(1+1{\cdot}994)} = \frac{0{\cdot}0115}{m_1}. \tag{2}$$

Diese Korrektion übertrifft nur wenig die Messgenauigkeit. Die Grösse von a ändert sich nicht mit der Wellenlänge. Für das Verhältnis K zwischen der mittleren und kleinen Küvette fanden wir keinen systematischen Gang; die Korrektur ist also nur bei Messungen mit der grossen Küvette anzubringen. Wenn diese allein benutzt wurde, ist die entsprechende Korrektur leicht zu berechnen. Wir haben immer die Nullpunktslage mit der Küvette bestimmt, deren beide Hälften mit Wasser gefüllt waren. Wenn die Wandstärken beider Hälften nicht gleich sind, kann eine Nullpunktsverschiebung im Vergleich mit dem leeren Interferometer auftreten, deren Grösse leicht zu finden ist. Wenn A_1 die Differenz der Dicken der Wände beider Hälften der grossen Küvette, A_2 die entsprechende Grösse für

die mittlere Küvette und ΔN die Brechungsindexdifferenz zwischen dem Küvettenglas und Wasser ist, so ergibt sich:

$$A_1 K_0 - A_2 = \frac{r\lambda}{\Delta N}.$$

Mit den von uns gefundenen K_0- und r-Werten bekommt man rund 10 $\mu\mu$; die Küvetten sind also sehr genau gebaut (wir benutzten die Apparatur von Zeiss[1])).

Die Messungen im gelben *He*-Licht.

Die Salze von Kahlbaum wurden wiederholt umkristallisiert und bei 150° bis 200° bis Gewichtskonstanz getrocknet. Beim Stehen während 24 Stunden in Jenaer Gefässen war keine messbare Änderung der Brechungsindices zu bemerken, die Messungen wurden jedoch gleich nach der Herstellung der Lösungen durchgeführt. Das Wasser war immer frisch ausgekocht. Wir benutzten, wie früher, ein tragbares Interferometer von Zeiss, System Haber-Löwe. Weitere Einzelheiten der Methodik sind in der ersten Arbeit ausführlich beschrieben.

Es wurden zwei Reihen mit $TlCl$ und vier Reihen mit $TlNO_3$ gemessen. Die Reihe I mit $TlCl$ wird mit der älteren Beleuchtungsanordnung untersucht. Sie kann also einen kleinen systematischen Fehler bis 1% enthalten und wird darum hier nicht ausführlich dargestellt. Kurz war das Ergebnis folgendes: Bei 19·5° bis 20·5° verkleinerte sich regelmässig das Verhältnis $\frac{\Delta n}{c}$ zwischen 0·001 bis 0·01002 norm. von 0·0246 bis 0·02433. Diese Reihe diente zur Aufstellung der Stufenkurve (Fig. 1). Die Reihe II ist in der Tabelle 3 dargestellt. Jede Lösung wurde nach Gewicht bereitet und in zwei Küvetten bei zwei Temperaturen gemessen. Für die Temperaturkoeffizienten sind nur die Messungen in den zwei letzten Lösungen genau genug. Im Mittel ist $\frac{\Delta m_{\text{korr}}}{m_{\text{korr}} \Delta t} = -0{\cdot}0008$ mit genügender Konstanz. Die Reihen I und III für $TlNO_3$ wurden jede durch gewichtsmässige Verdünnung einer Urlösung (0·10080 und 0·099860) hergestellt, während in den Reihen II und IV jede Lösung nach Gewicht aus einzelnen Salzwägungen hergestellt wurde. Für die Stufenkurve (Fig. 2) dienten die in der Tabelle 1 dargestellten Messungen der Reihe I. Die Umrechnung auf genau 18° in der Tabelle 2 für die Reihen II und III geschah

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Es sind, wie erwähnt, auch andere Möglichkeiten der Nullpunktsverschiebung vorhanden. Auf einige von ihnen hat neuerdings W. Geffcken (Z. physikal. Ch. (A) **166**, 21. 1933) hingewiesen.

mit dem mittleren Wert $\frac{\Delta m_{\text{korr}}}{m_{\text{korr}} \cdot \Delta t} = -0{\cdot}0019$, der aus den Messungen der Reihe IV mit zwei Küvetten und bei zwei Temperaturen mit genügender Konstanz folgt (Tabelle 3). Die Korrektur ist sehr klein und ganz sicher.

In den folgenden Tabellen bedeuten: c die Konzentration in Mol/1000 g Wasser, m die unkorrigierte Streifenzahl[1]), z die Verschiebung des Nullpunktes, $m_{\text{korr}} = m - z$, Δn die Brechungsindexdifferenz zwischen der Lösung und Wasser und $\frac{\Delta n}{c}$ sein Verhältnis zu der Konzentration, für welche die Refraktion bestimmt ist.

Tabelle 1. Thalliumnitrat.
Reihe I. Gelbes *He*-Licht. Mittlere Küvette. $t = 19{\cdot}5°$ bis $20{\cdot}0°$.

c	m	z	m_{korr}	$(\Delta n)_{20°}$	$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{20°}$
0·00202	3·08	0	3·08	$45{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	0·0225
0·00484	8·41	1	7·41	$108{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	0·0225
0·00806	13·35	1	12·35	$181{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	0·02251
0·01038	17·82	2	15·82	$232{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	0·02241
0·01522	26·26	3	23·26	$341{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	0·02246
0·02005	34·83	4	30·83	$453{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$	0·02260
0·03105	54·61	7	47·61	$699{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	0·02254
0·04032	70·89	9	61·89	$909{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	0·02256
0·04528	79·43	10	69·43	$1020{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	0·02253
0·05061	88·80	11	77·80	$1143{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	0·02259
0·06090	106·70	13	93·70	$1377{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	0·02262
0·06562	116·16	15	101·16	$1486{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	0·02265
0·07079	125·00	16	109·00	$1601{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	0·02263
0·08125	143·46	18	125·46	$1843{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	0·02269
0·09075	160·33	20	140·33	$2063{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	0·02273
0·10080	179·06	23	156·06	$2293{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	0·02276

Tabelle 2. Thalliumnitrat.
Reihen II und III. Gelbes *He*-Licht. Mittlere Küvette.

Reihe	c	t	m	z	m_{korr}	$(\Delta n)_t$	$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_t$	$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{20°}$
III	0·00099	18·5	1·60	0	1·60	$23{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	0·023	0·023
III	0·00292	18·5	5·57	1	4·57	$67{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	0·023	0·023
II	0·02006	18·0	34·50	4	30·50	$448{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	0·02235	0·02226
III	0·02264	18·5	40·00	5	35·00	$514{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	0·02272	0·02265
III	0·02729	18·5	48·11	6	42·11	$618{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	0·02268	0·02261
II	0·03998	18·1	70·66	9	61·66	$906{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	0·02267	0·02257
II	0·04479	18·0	80·25	11	69·25	$1017{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	0·02272	0·02263
II	0·06984	17·8	124·26	17	107·26	$1576{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	0·02257	0·02246

[1]) Bis auf 0·02 Streifen genau ablesbar.

Tabelle 3. **Thalliumchlorid** (Reihe II) und **Thalliumnitrat** (Reihe IV). Gelbes *He*-Licht. Zwei Küvetten und zwei t.

Salz	c	Küvette	t	m	z	m_{corr}	$\frac{\Delta m_{korr}}{m_{korr} \cdot \Delta t}$	m_{korr} 15°	20°	25°	K
	0·000969	Gr.	15·65	3·145	0	3·145		3·17			1·982
		Mit.	15·95	1·608	0	1·608		1·60			
$TlCl$		Gr.	20·00	3·187	0	3·187			3·17		1·982
		Mit.	19·95	1·595	0	1·595			1·60		
	0·001976	Gr.	15·60	7·367	1	6·367		6·40			1·976
		Mit.	15·90	3·221	0	3·221		3·24			
		Gr.	19·80	7·444	1	6·444			6·40		1·976
		Mit.	20·10	3·262	0	3·262			3·24		
	0·003987	Gr.	16·50	14·002	1	13·002	— 0·00092	13·02			1·985
		Mit.	16·25	6·555	0	6·555	— 0·00092	6·56			
		Gr.	20·35	13·957	1	12·957			12·96		1·985
		Mit.	20·10	6·528	0	6·528			6·53		
	0·008940	Gr.	15·55	33·163	4	29·163	— 0·00072	29·17			1·994
		Mit.	15·90	16·638	2	14·638	— 0·00089	14·63			
		Gr.	19·50	33·081	4	29·081			29·07		1·993
		Mit.	19·55	16·592	2	14·592			14·59		
	0·01035*	Gr.	15·55	36·830	5	31·830	— 0·0023	31·87			1·997
		Mit.	15·50	17·941	2	15·941	— 0·0022	15·96			
$TlNO_3$		Gr.	21·05	36·427	5	31·427			31·50		1·997
		Mit.	21·20	17·744	2	15·744			15·78		
	0·01036*	Gr.	15·95	36·728	5	31·728	— 0·0020	31·79			1·992
		Mit.	15·90	17·939	2	15·939	— 0·0011	15·96			
		Gr.	20·70	36·434	5	31·434			31·47		1·982
		Mit.	20·90	17·857	2	15·857			15·88		
	0·06082	Mit.	20·15	107·718	14	93·718	— 0·0016		93·74		3·558
		Kl.	20·15	29·342	3	26·342			26·35		
		Mit.	24·55	107·053	14	93·053				92·99	3·563
		Kl.								(26·10)	
	0·09014	Mit.	20·50	158·008	19	139·008	— 0·0019		139·14		3·556
		Kl.	20·60	44·083	5	39·083	— 0·0021		39·13		
		Mit.	24·00	157·103	19	138·103				137·84	3·561
		Kl.	24·40	43·762	5	38·762				38·71	

* Die Konzentrationen sind interferometrisch bestimmt.

Aus den Messungen in einer Küvette berechnet sich Δn nach:

$$\Delta n = \frac{m \lambda}{2L}$$

mit $L_1 = 1{\cdot}999$ (mittlere Küvette), $L_2 = 1{\cdot}994 \cdot L_1$ (grosse Küvette) und $L_3 = L_1 : 3{\cdot}557$ (Mittel zahlreicher Messungen, kleine Küvette). Der Grund für die Wahl von L_1 war in der vorigen Arbeit gegeben; die Küvette blieb dieselbe. Wenn in zwei Küvetten gemessen wurde,

so geschah die Berechnung mit Berücksichtigung der Gewichte der Messungen nach der früher angegebenen Formel:

$$\Delta n = \frac{(m_1 + m_2)\lambda}{L_1\left(1 + \frac{L_2}{L_1}\right)}. \qquad (3)$$

Die Messungen mit der grossen Küvette wurden, wie erwähnt, korrigiert. Die Korrektion betrug etwa $0{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$ für Δn und war bei grösseren Konzentrationen verschwindend klein für $\frac{\Delta n}{c}$.

Tabelle 4. Thalliumchlorid (Reihe II) und Thalliumnitrat (Reihe IV). Gelbes *He*-Licht.

Salz	c	Δn		$\frac{\Delta n}{c}$	
		20°	25°	20°	25°
$TlCl$	0·000969	$23{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	$23{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	0·0244	0·0244
	0·001976	$47{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$47{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	0·02404	0·02398
	0·003987	$95{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	$95{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	0·02405	0·02399
	0·008940	$214{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$213{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	0·02396	0·02391
$TlNO_3$	0·01035	$232{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	$229{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	0·02245	0·02219
	0·01036	$232{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	$229{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	0·02245	0·02219
	0·06082	$1376{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	$1365{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	0·02264	0·02244
	0·09014	$2043{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	$2024{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	0·02267	0·02245

Die Dispersion.

Um die Dispersion zu bestimmen, wurden zwei Reihen im blauen *Hg*-Licht gemessen. Die Methodik war dieselbe. Die Stufenkurven für das blaue Licht waren den in Fig. 1 und 2 dargestellten ähnlich. Um Platz zu sparen, werden sie hier nicht angegeben. In der Reihe III für $TlCl$ waren willkürliche Lösungen gebraucht, deren Konzentrationen durch gleichzeitige Messung im gelben Licht festgestellt wurden. In der Tabelle 6 sind die Ergebnisse dargestellt. Für die Berechnung der Konzentration dienten die $\frac{\Delta n}{c}$-Werte für gelbes Licht, welche in derselben Tabelle angegeben sind und aus den oben beschriebenen Messungen entnommen waren.

Für $TlNO_3$ (Tabelle 6) wurde jede Lösung gewichtsmässig hergestellt und bei 18·5° nur im blauen Licht gemessen. Die Umrechnung auf 20° geschah mit dem Temperaturkoeffizient der Tabelle 7. Um

die Dispersion zu berechnen, wurden die Δn und $\frac{\Delta n}{c}$ nach Tabelle 8 interpoliert.

Die Konzentration 0·01036 norm. wurde in zwei Küvetten bei zwei Temperaturen gemessen (Tabelle 7). Es folgt für 20·0° $\Delta n = 248·7 \cdot 10^{-6}$ und $\frac{\Delta n}{c} = 0·02393$. Für $\frac{\Delta m_{\text{korr}}}{m_{\text{korr}} \cdot \Delta t}$ im Mittel: $-0·00217$, also fast dieselbe Grösse wie im gelben Licht.

Die Messungen im blauen Licht wurden für $TlNO_3$ nur bis 0·04 norm. fortgesetzt, wegen der Schwierigkeiten, welche unsere nicht sehr lichtstarke Apparatur für die Nullpunktsbestimmung im Blau bei höheren Konzentrationen bot.

Die Dispersion von beiden Thalliumsalzen ist sehr gross.

Tabelle 5. **Thalliumchlorid** (Reihe III). $t = 20°$. Grosse Küvette. Gelbes *He*- und blaues *Hg*-Licht.

c	$\lambda = 5875·6$				$\lambda = 4358·3$				Dispersion	
	m	z	Δn	$\frac{\Delta n}{c}$	m'	z'	$\Delta n'$	$\frac{\Delta n'}{c}$	$\Delta n' - \Delta n$	$\frac{\Delta n' - \Delta n}{c}$
0·001046	3·41	0	$25·2 \cdot 10^{-6}$	0·02407	5·95	1	$27·2 \cdot 10^{-6}$	$0·0260_0$	$2·0 \cdot 10^{-6}$	0·0019
0·003048	10·93	1	$73·2 \cdot 10^{-6}$	0·02404	15·26	1	$78·1 \cdot 10^{-6}$	0·02566	$4·9 \cdot 10^{-6}$	0·00162
0·005056	18·46	2	$121·4 \cdot 10^{-6}$	0·02402	26·64	3	$129·4 \cdot 10^{-6}$	0·02560	$8·0 \cdot 10^{-6}$	0·00158
0·007592	27·69	3	$182·1 \cdot 10^{-6}$	0·02398	38·35	3	$193·4 \cdot 10^{-6}$	0·02547	$11·3 \cdot 10^{-6}$	0·00149
0·009535	34·97	4	$228·4 \cdot 10^{-6}$	0·02395	48·41	4	$242·8 \cdot 10^{-6}$	0·02546	$14·4 \cdot 10^{-6}$	0·00151

Tabelle 6. **Thalliumnitrat** (Reihe V).
Blaues *Hg*-Licht. Mittlere Küvette. $t = 18·5°$.

c	m	z	$\Delta n'$	$\left(\frac{\Delta n'}{c}\right)_{18·5°}$	$\left(\frac{\Delta n'}{c}\right)_{20°}$	Dispersion	
						$\Delta n' - \Delta n$	$\frac{\Delta n' - \Delta n}{c}$
0·000992	2·201	0	$24·0 \cdot 10^{-6}$	0·0242	0·0242	$1·8 \cdot 10^{-6}$	0·0018
0·002921	7·579	1	$71·7 \cdot 10^{-6}$	0·0245	0·0245	$6·2 \cdot 10^{-6}$	0·0021
0·005318	13·898	2	$129·7 \cdot 10^{-6}$	0·0244	0·0244	$10·6 \cdot 10^{-6}$	0·0020
0·008293	20·417	2	$200·8 \cdot 10^{-6}$	0·02412	0·02405	$13·2 \cdot 10^{-6}$	0·00160
0·01064	25·574	2	$256·9 \cdot 10^{-6}$	0·02414	0·02407	$17·2 \cdot 10^{-6}$	0·00162
0·01325	32·378	3	$320·3 \cdot 10^{-6}$	0·02417	0·02410	$21·7 \cdot 10^{-6}$	0·00164
0·01686	41·429	4	$408·0 \cdot 10^{-6}$	0·02420	0·02413	$28·0 \cdot 10^{-6}$	0·00166
0·02263	54·376	4	$549·2 \cdot 10^{-6}$	0·02427	0·02420	$38·7 \cdot 10^{-6}$	0·00171
0·02727	64·734	4	$662·1 \cdot 10^{-6}$	0·02427	0·02420	$46·2 \cdot 10^{-6}$	0·00179
0·03669	86·731	5	$891·0 \cdot 10^{-6}$	0·02429	0·02422	$64·2 \cdot 10^{-6}$	0·00166
0·04083	97·018	6	$992·2 \cdot 10^{-6}$	0·02431	0·02424	$68·6 \cdot 10^{-6}$	0·00168

Tabelle 7. Thalliumnitrat (Reihe VI). Zwei t und zwei Küvetten. Blaues Hg-Licht.

c	Küvette	t	m	z	m_{korr}	$\frac{\Delta m_{korr}}{m_{korr} \cdot \Delta t}$	m_{korr}		K
							15°	20°	
0·01036	Gr.	15·55	54·788	9	45·788	— 0·00220	45·84	—	1·997
	Mit.	15·50	26·933	4	22·933	— 0·00213	22·96	—	—
	Gr.	21·15	54·245	9	45·245	—	—	45·36	1·996
	Mit.	21·10	26·658	4	22·658	—	—	22·71	—

Diskussion der Ergebnisse.

Unsere Messungen zeigen einen regelmässigen kleinen Gang von $\frac{\Delta n}{c}$ mit der Konzentration. Dabei wächst dieses Verhältnis für $TlCl$ und nimmt für $TlNO_3$ mit steigender Verdünnung ab. Der Gang ist linear. Bei der Bearbeitung einzelner Messungen nach der Methode der kleinsten Quadrate bekommt man die Beziehungen der Tabelle 8. Die einzelnen Punkte liegen dieser Geraden sehr nahe, ausgenommen bei den kleinsten Konzentrationen, bei welchen die Fehler in den Interferometerablesungen für $\frac{\Delta n}{c}$ stark ins Gewicht fallen.

Tabelle 8. Die Beziehung zwischen $\frac{\Delta n}{c}$ und der Konzentration für Thalliumchlorid und Thalliumnitrat bei $t = 20°$.

Salz	Konzentrations-bereich	λ	$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{20°} =$
$TlCl$	0·001—0·01	5875·6	0·02408—0·0135 c
		4358·3	0·02569—0·0303 c
$TlNO_3$	0·001—0·1	5875·6	0·02242+0·0034 c
		4358·3	0·02401+0·0055 c

Das Verhältnis $\frac{\Delta n}{c}$ ändert sich bei 1° Temperaturänderung um 0·000049 für $TlNO_3$ und um 0·000010 für $TlCl$. Die Dispersion dieses Verhältnisses zwischen 5875·6 bis 4358·3 Å ist rund 0·0015 für $TlCl$ und 0·0017 für $TlNO_3$. Sein Temperaturkoeffizient ist verschwindend klein.

Die Zusammenstellung der Temperaturkoeffizienten der Verhältnisse $\frac{\Delta n}{c}$ und K, und der Dispersion in verschiedenen Reihen zeigt, dass die in der ersten Arbeit angegebene Genauigkeit, die — abgesehen von den erwähnten Fehlern in der Nullpunktsverschiebung um

einige ganze Streifen — nicht nur erfüllt, sondern sogar bedeutend übertroffen ist.

Auf die Anwendung der interferometrischen Messungen zur Berechnung der Refraktionen gelöster Salze in grosser Verdünnung wird in der nächsten Arbeit des einen von uns mit J. M. SCHERSCHEWER eingegangen.

Zusammenfassung.

1. Es werden Verbesserungen der früher veröffentlichten Methodik einer interferometrischen Bestimmung der Brechungsindices verdünnter Lösungen beschrieben, welche die Genauigkeit der Messungen bedeutend steigern und einen Fehler in der Nullpunktsbestimmung beseitigen.

2. Es wurden die Brechungsindexdifferenzen der wässerigen Lösungen von $TlCl$ und $TlNO_3$ zwischen 0·001 und 0·01 bzw. 0·1 norm., ihre Dispersion und Temperaturkoeffizienten gemessen.

Das Verhältnis dieser Differenzen zu den Konzentrationen ändert sich in dem gemessenen Bereich linear mit c.

3. Die Anwendbarkeit der Methode zu Messungen in den Lösungen von schlechtlöslichen Salzen ist bewiesen worden.

Wir danken dem Komitee der Chemisation der UdSSR für die Unterstützung dieser Arbeit.

Dnepropetrowsk USSR, Laboratorium für physikal. Chemie des Chemisch-Technologischen Institutes und Ukrainisches Institut für physikal. Chemie.
Juli 1933.

Die Brechungsindices und Refraktionswerte verdünnter Elektrolytlösungen.

III. Die Brechungsindices und Refraktionswerte von Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Kaliumnitrat und Natriumchlorid.

Von

A. E. Brodsky und **J. M. Scherschewer.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 7. 33.)

Die früher beschriebene Methodik (Mitteilungen I und II) wurde für Messung der Brechungsindices und Berechnung der Refraktion wässeriger Lösungen von *KCl*, *KBr*, KNO_3 und *NaCl* bei 0·001 bis 0·1 norm. angewendet. Daraus wurden Schlüsse über den Zustand der starken Elektrolyte in Lösung gezogen.

Mit der in zwei früheren Arbeiten[1]) ausführlich beschriebenen Methodik wurden weitere interferometrische Messungen der Brechungsindices und Berechnungen der Refraktion von Kaliumchlorid, Kaliumnitrat, Kaliumbromid und Natriumchlorid in verdünnten Lösungen ausgeführt. Die Brechungsindices der beiden ersten Salze wurden schon in unserer ersten Arbeit gemessen, aber, wie in (2) erwähnt war, mussten die Ergebnisse auf die Nullpunktsverschiebung z der Interferenzstreifen korrigiert werden. Es mussten dazu neue Messungen im weiteren Konzentrationsbereiche gemacht werden.

Die Brechungsindices.

Die reinsten Salze von Kahlbaum wurden wiederholt umkristallisiert, bis auf Gewichtskonstanz getrocknet und auf Verunreinigungen chemisch und spektroskopisch geprüft. Die Lösungen wurden durch genaue Abwägung mit frisch gekochtem Wasser in Jenaer Gefässen unmittelbar vor den Messungen hergestellt.

Alle Messungen wurden im Lichte der gelben *He*-Linie durchgeführt. Die Dispersion wurde nicht bestimmt. Von ihrer Grössenordnung gibt die Zahl der Streifenverschiebungen z in einem bestimmten Konzentrationsbereich eine ungefähre Vorstellung.

Die meisten Messungen wurden bei Zimmertemperatur (welche in verschiedenen Monaten zwischen 14° bis 23° schwankte) gemacht.

[1]) A. E. Brodsky und J. M. Scherschewer, Z. physikal. Ch. (A) **155**, 417. 1931. A. E. Brodsky und N. S. Filippowa, Z. physikal. Ch. (B) **23**, **399**. 1933. Weiter unten mit (I) und (II) bezeichnet.

Auf diese Weise konnten die Lösungen genügend lange bei konstanter Temperatur gehalten und die Ablesungsgenauigkeit gesteigert werden. Ausserdem wurden für jedes Salz einige Messungen bei verschiedenen Temperaturen gemacht und die Endergebnisse mit den so erhaltenen Temperaturkoeffizienten auf rund 18° und 25° umgerechnet. Die Genauigkeit der Messungen könnte noch bedeutend vergrössert werden, wenn statt des mit elektrischem Strom heizbaren Temperiertroges des Interferometers ein echter Thermostat eingebaut würde.

Die Bezeichnungen weiter unten sind dieselben wie in (II).

Kaliumchlorid.

Um die Stufenkurve aufzustellen und zur Prüfung früherer Angaben wurden drei Messreihen gemacht, die zwei ersten in der mittleren, die dritte in allen drei Küvetten. In Reihe I und II wurden die Lösungen aus Stammlösungen, etwa 0·1 norm., nach Gewicht verdünnt, in der Reihe III jede Lösung aus festem Salz bereitet. Für den Temperaturkoeffizienten gaben frühere Messungen mit $c = 0{\cdot}09981$ im Mittel $-0{\cdot}00142$; neu war $c = 0{\cdot}09515$ gemessen, was $-0{\cdot}00132$ ergab; also folgte im Gesamtmittel:

$$\frac{\Delta m_{\text{korr}}}{m_{\text{korr}} \cdot \Delta t} = -0{\cdot}00137 \quad \text{oder} \quad \frac{d}{dt}\left(\frac{\Delta n}{c}\right) = -1{\cdot}44 \cdot 10^{-5}.$$

Mit diesem Wert wurden die Messungen der Reihen I und II, welche bei von 18° nicht sehr entfernten Temperaturen ausgeführt wurden, auf genau 18° umgerechnet (Tabelle 1). Dasselbe wurde auch für die Reihe III (Tabelle 2) gemacht. Die Angaben der früheren Arbeit (I) wurden auch mit den jetzt gefundenen z-Werten korrigiert (Tabelle 3) und erwiesen sich in bester Übereinstimmung mit den neuen Werten. Die Stufenkurve ist hier nicht angegeben. Sie ist leicht nach den Angaben der Tabellen 1 und 2 zu zeichnen und hat eine der Fig. 1 ähnliche Gestalt. Insgesamt liefern die Messungen in der mittleren Küvette (1·999 cm) sechs Streifenverschiebungen zwischen 0 bis 0·1 norm.[1])

Die $\frac{\Delta n}{c}$ lagern sich um die Gerade, welche durch Ausgleichsrechnung gefunden war:

$$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{18^\circ} = 0{\cdot}010330 - 0{\cdot}00137\, c\text{[2]}).$$

[1]) Herr W. Geffcken hat uns in einer Privatmitteilung, schon bevor wir die Verschiebungskurve aufgestellt haben, die richtigen Zahlen der Verschiebungen der Tabelle 3 liebenswürdigerweise mitgeteilt. [2]) Hier und weiter unten ist die Beziehung zwischen 0·001 bis 0·1 norm. gültig.

Tabelle 1. Kaliumchlorid (Reihe I und II). Mittlere Küvette.

Reihe	c	t	m	z	m_{korr}	$(\Delta n)_t$	$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_t$	$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{18°}$
I	0·002069	18·1	1·453	0	1·45	$21·3 \cdot 10^{-6}$	0·01032	0·01033
	0·004038	18·1	2·842	0	2·84	$41·7 \cdot 10^{-6}$	0·01035	0·01035
	0·005892	18·3	4·145	0	4·15	$61·0 \cdot 10^{-6}$	0·01033	0·01034
	0·008010	18·2	6·675	1	5·68	$83·5 \cdot 10^{-6}$	0·01041$_2$	0·01041$_5$
	0·03996	18·0	29·746	2	27·75	$407·8 \cdot 10^{-6}$	0·01020$_3$	0·01020$_3$
	0·05985	17·9	44·723	3	41·72	$613·1 \cdot 10^{-6}$	0·01024$_5$	0·01024$_3$
	0·07977	18·1	59·471	4	55·47	$815·2 \cdot 10^{-6}$	0·01021$_8$	0·01022$_0$
	0·09990	17·8	75·581	6	69·58	$1022·6 \cdot 10^{-6}$	0·01023$_6$	0·01023$_3$
II	0·01500	18·0	11·479	1	10·48	$154·0 \cdot 10^{-6}$	0·01026$_6$	0·01026$_6$
	0·01802	17·8	13·644	1	12·64	$186·1 \cdot 10^{-6}$	0·01031$_0$	0·01030$_7$
	0·03012	17·8	23·040	2	23·04	$309·2 \cdot 10^{-6}$	0·01026$_5$	0·01026$_2$
	0·05002	18·0	37·399	3	34·40	$514·4 \cdot 10^{-6}$	0·01028$_3$	0·01028$_3$
	0·06998	17·9	52·684	4	48·68	$715·6 \cdot 10^{-6}$	0·01021$_0$	0·01020$_8$
	0·09000	17·9	67·422	5	62·42	$917·4 \cdot 10^{-6}$	0·01018$_2$	0·01018$_0$
	0·10000	17·6	75·448	6	69·45	$1020·7 \cdot 10^{-6}$	0·01020$_7$	0·01020$_1$

Tabelle 2. Kaliumchlorid (Reihe III). Drei Küvetten.

c	Küvette	t	m	z	m_{korr}	$(\Delta n)_{18°}$	$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{18°}$
0·02037	Gr.	18·1	31·000	3	28·00		
	Mit.	17·6	15·080	1	14·08	$207·5 \cdot 10^{-6}$	0·01016
	Kl.	17·6	3·940	0	3·94		
0·01810	Gr.	17·7	27·427	2	25·43		
	Mit.	17·7	13·728	1	12·73	$188·0 \cdot 10^{-6}$	0·01038$_7$
	Kl.	18·3	3·520	0	3·52		
0·01327	Gr.	18·0	19·658	1	18·66		
	Mit.	17·3	10·355	1	9·36	$137·1 \cdot 10^{-6}$	0·01033$_2$
	Kl.	18·0	2·519	0	2·52		

Tabelle 3.
Kaliumchlorid. Neuberechnung früherer Messungen.

c	Küvette	t	m	z	$\frac{\Delta m_{korr}}{m_{korr} \cdot \Delta t}$	$(m_{korr})_{18°}$	$(\Delta n)_{18°}$	$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{18°}$	$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{25°}$
0·019938	Gr.	20·4	29·651	2		27·79			
	Mit.	19·9	14·929	1		13·96			
	Gr.	24·9	29·303	2	$-0·0028$		$204·9 \cdot 15^{-6}$	0·01027$_5$	0·01017$_4$
	Mit.	24·9	14·723	1	$-0·0029$				
0·099805	Mit.	20·5	73·353	4		69·72			
	Kl.	20·3	20·001	1		19·11			
	Mit.	25·0	72·989	4	$-0·0012$		$1019·0 \cdot 10^{-6}$	0·01020$_9$	0·01010$_8$
	Kl.	24·0	19·890	1	$-0·0016$				
	Kl.	25·0	19·867	1	$-0·0015$				

Nur für sehr verdünnte Lösungen sind ziemlich grosse Abweichungen zu bemerken: die Ablesefehler beeinflussen die Grösse von $\frac{\Delta n}{c}$ um so mehr, je verdünnter die Lösung ist. Mit dem oben gegebenen Temperaturkoeffizienten und der Annahme seiner Konzentrationskonstanz bekommt man für 25°

$$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{25^\circ} = 0{\cdot}010230 - 0{\cdot}00137\, c \text{ [1]}.$$

Die Nullpunktskorrektion bewirkt also eine bedeutende Erniedrigung früherer Werte (um etwa 5%).

Kaliumnitrat.

Auch hier mussten die früheren Werte mit dem jetzt gefundenen z umgerechnet werden (Tabelle 5), was auch eine Erniedrigung gibt. Die Stufenkurve wurde durch Messungen in drei Küvetten bei etwa 18° aufgestellt (Tabelle 4). Um auf 18·00° und 25·00° umzurechnen, benutzten wir den Temperaturkoeffizienten:

$$\frac{\Delta m_{\text{korr}}}{m_{\text{korr}} \cdot \Delta t} = -0{\cdot}00184 \quad \text{oder} \quad \frac{d}{dt}\left(\frac{\Delta n}{c}\right) = -1{\cdot}87 \cdot 10^{-5},$$

welcher neu sorgfältig aus $c = 0{\cdot}07989$ bestimmt war, während die früheren Messungen in (I) schwankende Werte ergaben.

Die $\frac{\Delta n}{c}$ genügen der Geraden:

$$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{18^\circ} = 0{\cdot}009822 - 0{\cdot}00200\, c \quad \text{und} \quad \left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{25^\circ} = 0{\cdot}009691 - 0{\cdot}00200\, c.$$

Tabelle 4. Kaliumnitrat (Reihe I). Drei Küvetten.

c	Küvette	t	m	z	$(m_{\text{korr}})_{18^\circ}$	$(\Delta n)_{18^\circ}$	$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{18^\circ}$
0·001126	Gr.	17·6	1·571	0	1·57	$11{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	0·01039
	Mit.	18·0	0·812	0	0·81		
0·002086	Gr.	17·3	2·822	0	2·82	$20{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	0·00988
	Mit.	17·8	1·451	0	1·45		
	Kl.	18·2	0·304	0	0·30		
0·004137	Gr.	17·9	5·584	0	5·58	$40{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	0·00987
	Mit.	18·0	2·815	0	2·82		
	Kl.	18·2	0·696	0	0·70		
0·006228	Gr.	17·8	9·328	1	8·32	$61{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	0·00987
	Mit.	17·9	4·199	0	4·20		

[1] Siehe Anm. 2, S. 413.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

c	Küvette	t	m	z	$(m^{korr})_{18°}$	$(\Delta n)_{18°}$	$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{18°}$
0·008220	Gr.	18·4	11·872	1	10·88		
	Mit.	18·3	5·521	0	5·53	$80·5 \cdot 10^{-6}$	$0·00979_1$
	Kl.	18·9	1·511	0	1·51		
0·009974	Gr.	18·5	15·251	2	13·26		
	Mit.	18·4	7·678	1	6·68	$97·7 \cdot 10^{-6}$	$0·00979_5$
	Kl.	18·6	1·845	0	1·85		
0·01984	Gr.	18·5	29·251	3	16·28		
	Mit.	18·5	14·152	1	13·17	$193·2 \cdot 10^{-6}$	$0·00973_7$
	Kl.	18·3	3·607	0	3·61		
0·03991	Gr.	18·6	58·469	6	52·51		
	Mit.	18·2	29·311	3	26·33	$386·6 \cdot 10^{-6}$	$0·00961_0$
	Kl.	18·5	8·300	1	7·31		
0·05948	Gr.	18·5	86·920	9	78·00		
	Mit.	18·1	42·122	3	39·14	$576·7 \cdot 10^{-6}$	$0·00969_7$
	Kl.	18·3	11·868	1	10·88		
0·07941	Gr.	17·8	116·102	12	104·06		
	Mit.	18·0	58·023	6	52·02	$766·7 \cdot 10^{-6}$	$0·00965_2$
	Kl.	18·2	16·455	2	14·46		
0·09949	Gr.	18·3	144·000	14	130·10		
	Mit.	17·4	72·276	7	65·21	$958·2 \cdot 10^{-6}$	$0·00963_5$
	Kl.	17·9	20·224	2	18·22		

Tabelle 5. Kaliumnitrat. Neuberechnung früherer Messungen.

c	Küvette	t	m	z	$\frac{\Delta m_{korr}}{m_{korr} \cdot \Delta t}$	$(m_{korr})_{18°}$	$(\Delta n)_{18°}$	$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{18°}$	$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{25°}$
0·003989	Gr.	20·4	5·338	0		5·34			
	Mit.	20·8	2·604	0		2·61	$39·0 \cdot 10^{-6}$	$0·00980_2$	$0·00967_1$
	Gr.	24·7	5·116	0					
	Mit.	25·0	2·620	0					
0·019979	Gr.	20·4	28·080	2		26·19			
	Gr.	24·2	27·937	2	—0·0015				
	Mit.	19·8	14·167	1	—0·0057	13·18	$193·8 \cdot 10^{-6}$	$0·00969_4$	$0·00956_3$
	Mit.	20·0	14·131	1	—0·0071				
	Mit.	24·9	13·773	1					
0·099969	Mit.	21·2	69·703	5		64·94			
	Kl.	20·2	19·881	1		18·94	$962·1 \cdot 10^{-6}$	$0·00962_4$	$0·00949_3$
	Mit.	26·2	68·717	5	—0·0031				
	Kl.	25·5	19·486	1	—0·0041				

Kaliumbromid.

Die Reihe I wurde in der mittleren Küvette mit Lösungen, welche durch gewichtsmässige Verdünnung der Stammlösung hergestellt waren,

gemessen (Tabelle 6). Die Temperaturen waren von 23° nicht entfernt, und wurden mit dem mittleren Temperaturkoeffizienten der Tabelle 7:

$$\frac{\Delta m_{\text{korr}}}{m_{\text{korr}} \cdot \Delta t} = -0{\cdot}00218 \quad \text{oder} \quad \frac{d}{dt}\left(\frac{\Delta n}{c}\right) = -3{\cdot}07 \cdot 10^{-5}$$

genau auf 23·00° und 25·00° umgerechnet. In dieser letzten Tabelle sind die Messungen der Reihe III in drei Küvetten bei verschiedenen Temperaturen, mit nach Gewicht hergestellten Lösungen dargestellt.

Als Endergebnis bekommt man die Geraden:

$$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{23^\circ} = 0{\cdot}013998 - 0{\cdot}00040\,c \quad \text{und} \quad \left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{25^\circ} = 0{\cdot}013936 - 0{\cdot}00040\,c,$$

welche sich den Messungen anpassen.

Tabelle 6. Kaliumbromid (Reihe I). Mittlere Küvette.

c	t	m	z	$(m_{\text{korr}})_t$	$(\Delta n)_t$	$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_t$	$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{23^\circ}$
0·001070	23·0	1·000	0	1·00	$14{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	0·01375	0·01375
0·003976	22·7	3·808	0	3·81	$56{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$	0·01408	0·01407
0·005989	23·2	6·819	1	5·82	$85{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	0·01428	0·01428
0·007980	23·2	8·644	1	7·64	$112{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	0·01425	0·01424
0·01006	23·1	10·652	1	9·65	$141{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01411_0$	$0{\cdot}01410_7$
0·01978	23·1	20·923	2	18·92	$278{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01400_7$	$0{\cdot}01401_0$
0·02999	22·7	32·533	4	28·53	$419{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01398_2$	$0{\cdot}01397_2$
0·03999	23·0	43·000	5	38·00	$558{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01396_3$	$0{\cdot}01396_3$
0·05000	23·0	53·485	6	47·49	$697{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01395_8$	$0{\cdot}01395_8$
0·06001	23·0	65·006	8	57·01	$837{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01396_2$	$0{\cdot}01396_2$
0·06990	22·9	75·464	9	66·46	$976{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01397_5$	$0{\cdot}01397_2$
0·07989	22·9	86·856	11	75·86	$1114{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01395_3$	$0{\cdot}01395_0$
0·08990	23·1	97·419	12	85·42	$1255{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01396_1$	$0{\cdot}01396_4$
0·09990	22·8	108·028	13	95·03	$1396{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01397_1$	$0{\cdot}01396_9$

Tabelle 7. Kaliumbromid (Reihe II). Drei Küvetten.

c	Küvette	t	m	z	$\frac{\Delta m_{\text{korr}}}{m_{\text{korr}} \cdot \Delta t}$	m_{korr}	$(\Delta n)_{23^\circ}$	$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{23^\circ}$	$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{25^\circ}$
0·008412	Gr.	22·6	17·808	2		15·79			
	Mit.	22·9	8·939	1		7·94	$116{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	0·01386	0·01380
	Kl.	22·9	2·070	0					
0·01409	Gr.	18·1	30·119	3		26·84			
	Gr.	21·6	29·924	3	— 0·0022				
	Mit.	19·7	15·500	2		13·40	$197{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01399_8$	$0{\cdot}01393_6$
	Mit.	22·6	15·415	2	— 0·0022				
	Kl.	23·2	5·656	2		3·66			
0·01816	Gr.	19·0	39·805	5		34·55			
	Gr.	24·9	39·436	5	— 0·0022				
	Mit.	25·8	19·398	2		17·30	$254{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01399_0$	$0{\cdot}01392_8$
	Kl.	18·9	5·787	1		4·76			
	Kl.	25·0	5·726	1	— 0·0021				
0·03041	Gr.	22·3	64·683	7		57·60	$425{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01398_1$	$0{\cdot}01391_9$
	Mit.	23·2	33·045	4		29·06			

Natriumchlorid.

Es wurden drei Reihen gemessen, die zwei ersten (Tabelle 8) in der mittleren Küvette bei verschiedenen Temperaturen zwischen 13·5° bis 18·2° mit Lösungen, welche durch Verdünnung der Stammlösungen hergestellt waren, und die dritte in zwei Küvetten bei zwei Temperaturen mit aus festem Salz hergestellten Lösungen (Tabelle 9). Die

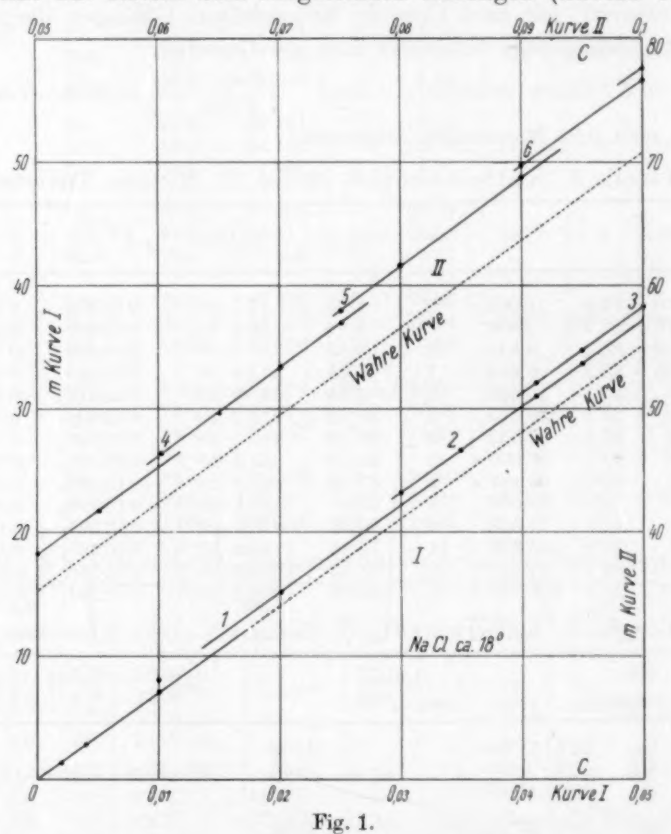


Fig. 1.

Stufenkurve ist in der Fig. 1 für die mittlere Küvette bei 18° dargestellt. Die Umrechnungen auf genau 18·00° und 25·00° wurden mit folgendem Temperaturkoeffizienten ausgeführt:

$$\frac{\Delta m_{\text{korr}}}{m_{\text{korr}} \cdot \Delta t} = -0{\cdot}00300 \quad \text{oder} \quad \frac{d}{dt}\left(\frac{\Delta n}{c}\right) = -3{\cdot}14 \cdot 10^{-5}.$$

Diese Zahl stellt das Mittel aus den Resultaten der Reihe I und II (im Mittel $-0{\cdot}0030$), aus $c = 0{\cdot}03485$ der Reihe I ($-0{\cdot}0034$) und aus der Reihe III (im Mittel $-0{\cdot}0026$) dar.

Die Abhängigkeit der $\frac{\Delta n}{c}$ von der Konzentration lässt sich nicht durch eine Gerade darstellen. Den Messungen passt sich die Reihe an:

$$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{18°} = 0{\cdot}010446 - 0{\cdot}00225\,c + 0{\cdot}0080\,c^2$$

und für 25° $\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{25°} = 0{\cdot}010224 - 0{\cdot}00225\,c + 0{\cdot}0080\,c^2$ [1]).

Tabelle 8. Natriumchlorid (Reihe I und II). Mittlere Küvette.

Reihe	c	t	m	z	m_{korr}	$(\Delta n)_t$	$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_t$	$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{18°}$
I	0·01002	14·7	8·174	1	7·18	$105{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01052_0$	$0{\cdot}01050_7$
	0·02008	17·9	15·271	1	14·27	$209{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01045_3$	$0{\cdot}01045_1$
	0·03485	18·4	26·546	2	24·55	$360{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01035_1$	$0{\cdot}01035_9$
	0·03485	21·3	26·306	2	24·31	$357{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01025_5$	$0{\cdot}01035_9$
	0·04121	16·5	31·115	2	29·12	$427{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01038_3$	$0{\cdot}01035_6$
	0·04489	18·0	34·580	3	31·58	$464{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01033_9$	$0{\cdot}01033_9$
	0·05512	18·2	41·704	3	38·70	$568{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01032_0$	$0{\cdot}01032_4$
	0·06020	16·2	46·465	4	42·47	$624{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01036_7$	$0{\cdot}01032_8$
	0·06510	18·0	49·688	4	45·69	$671{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01031_3$	$0{\cdot}01031_3$
	0·07017	15·9	53·444	4	49·44	$726{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01035_5$	$0{\cdot}01030_8$
	0·07518	17·7	57·778	5	52·78	$775{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01031_6$	$0{\cdot}01031_0$
	0·08017	15·6	61·608	5	56·61	$831{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01038_9$	$0{\cdot}01033_5$
	0·10025	14·8	77·848	7	70·84	$1041{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01038_5$	$0{\cdot}01031_5$
II	0·01001	13·7	8·238	1	7·24	$106{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01062_5$	$0{\cdot}01053_1$
	0·02006	13·5	15·424	1	14·42	$212{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01055_8$	$0{\cdot}01046_0$
	0·03991	13·6	30·486	2	28·49	$418{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01047_9$	$0{\cdot}01040_5$
	0·06000	13·7	46·618	4	42·62	$626{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01043_6$	$0{\cdot}01034_2$
	0·08005	13·8	61·736	5	56·74	$833{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01042_2$	$0{\cdot}01033_0$
	0·08990	14·0	69·688	6	63·69	$936{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01040_5$	$0{\cdot}01031_8$
	0·10008	14·3	76·703	6	70·70	$1039{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}01039_1$	$0{\cdot}01031_0$

Tabelle 9. Natriumchlorid. Reihe III und IV in zwei Küvetten.

c	Küvette	t	m	z	$\frac{\Delta m_{korr}}{m_{korr} \cdot \Delta t}$	$(m_{korr})_{18°}$	$(\Delta n)_{18°}$	$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{18°}$	$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{25°}$
0·001007	Gr.	22·5	1·504	0		1·44	$10{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	0·01073	0·01051
	Gr.	28·8	1·381	0					
	Mit.	23·0	0·792	0		0·76			
	Mit.	27·6	0·734						
0·003954	Gr.	22·2	5·485	0		5·73	$42{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	0·01068	0·01046
	Gr.	26·6	5·983	0					
	Mit.	22·7	2·851	0		2·86			
	Mit.	30·5	2·877	0					

[1]) Zwischen 0·01 und 0·1 kann damit übereinstimmend auch eine Formel der Gestalt: $\frac{\Delta n}{c} = a - b\sqrt{c}$ benutzt werden mit $b = 0{\cdot}00057_5$ und $a = 0{\cdot}010483$ (für 18°), bzw. 0·010261 (für 25°).

Tabelle 9 (Fortsetzung).

c	Küvette	t	m	z	$\frac{\Delta m_{korr}}{m_{korr} \cdot \Delta t}$	$(m_{korr})_{18^\circ}$	$(\Delta n)_{18^\circ}$	$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{18^\circ}$	$\left(\frac{\Delta n}{c}\right)_{25^\circ}$
0'010017	Gr.	16'9	15'273	1		14'23	$104'6 \cdot 10^{-6}$	$0'01044_1$	$0'01022_4$
	Gr.	23'4	15'112	1	— 0'003				
	Mit.	16'9	8'094	1		7'08			
	Mit.	23'1	8'034	1	— 0'002				
0'019940	Gr.	21'5	29'859	2		28'28	$206'4 \cdot 10^{-6}$	$0'01035_0$	$0'01013_3$
	Gr.	24'4	29'354	2	— 0'006				
	Mit.	22'0	14'921	1		14'08			
	Mit.	26'1	14'757	1	— 0'003				
0'020097	Gr.	18'8	30'308	2		28'43	$207'6 \cdot 10^{-6}$	$0'01032_8$	$0'01011_1$
	Gr.	23'9	29'535	2	— 0'005				
	Mit.	17'7	15'149	1		14'13			
	Mit.	24'3	14'718	1	— 0'005				
0'087337	Mit.	20'1	65'710	5		61'19	$899'3 \cdot 10^{-6}$	$0'01030_2$	$0'01008_5$
	Mit.	24'2	65'157	5	— 0'0023				
0'10045	Mit.	20'9	75'590	6		70'37	$1032'1 \cdot 10^{-6}$	$0'01029_5$	$0'01007_8$
	Mit.	24'1	75'168	6	— 0'0019				

Die Refraktion.

Die scheinbare Molrefraktion R des gelösten Stoffes lässt sich in zwei Summanden zerlegen:

$$R = \Phi + \Pi \text{ [1]}$$

mit

$$\Phi = r_0 \varphi \quad \text{und} \quad \Pi = \frac{1000}{c_v}(r - r_0).$$

Es bedeuten c_v die Konzentration in Mol/Liter (statt der oben benutzten c in Mol/1000 g Wasser), φ das scheinbare Molvolumen des gelösten Stoffes:

$$\varphi = \frac{M}{d_0} - \frac{1000}{c_v} \cdot \frac{\Delta d}{d}$$

und $r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ und $r_0 = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}$ die Lorenz-Lorentzsche Funktion, deren Differenz bequem durch folgende Reihenzerlegung berechenbar ist[2]):

$$\Pi = 560'79 \left(\frac{\Delta n}{c_v}\right) - 185'5 \left(\frac{\Delta n}{c_v}\right)^2 \cdot c_v.$$

Φ bzw. Π sind also lediglich Funktionen der Konzentration und von Δn bzw. der Dichtedifferenz Δd.

Um unsere $\frac{\Delta n}{c}$ auf $\frac{\Delta n}{c_v}$ umzurechnen, sind sie mit

$$a = \frac{c}{c_v} = \frac{1}{d_0} + \frac{\varphi}{1000} c$$

[1]) W. Geffcken, Z. physikal. Ch. (B) 5, 81. 1929. Unsere Φ und Π unterscheiden sich von den in dieser Arbeit benutzten durch den Faktor r_0. [2]) H. Kohner, Z. physikal. Ch. (B) 1, 427. 1928.

zu multiplizieren, was aus dem Ausdruck für φ und der offenbaren Beziehung $c_v = \frac{1000\, dc}{1000 + Mc}$ (M = Molgewicht) folgt.

Ausser den von uns gefundenen $\frac{\Delta n}{c}$ braucht man, um R zu berechnen, also nur noch die scheinbare Molvolumen φ zu wissen.

Die Fehler von Δn und Δd beeinflussen R in etwa demselben Masse. Um die letztere Grösse bis auf 0·01 cm³ genau zu berechnen, welche Genauigkeit für die Konzentrationsgänge von R mindestens erforderlich ist, müssen $\frac{\Delta n}{c}$ und $\frac{\Delta d}{c}$ mit derselben Genauigkeit, und zwar bis auf 0·00005 Einheiten, bestimmt werden[1]). Für $\frac{\Delta n}{c}$ sind unsere Messungen hinreichend genau, für Δd wurde aber bis auf die letzte Zeit solche Genauigkeit in verdünnten Lösungen nicht erzielt[2]).

Unlängst wurde für φ von starken Elektrolyten von MASSON, REDLICH und GEFFCKEN[3]) folgende Beziehung empfohlen:

$$\varphi = a + b\sqrt{c_v}. \tag{1}$$

Sie wurde von GEFFCKEN[4]), SCOTT[5]) und REDLICH[6]) an umfangreichem Material geprüft und von REDLICH[7]) theoretisch auf Grund der DEBYEschen Elektrolyttheorie gedeutet.

Für KCl und KBr wurde (1) mit Erfolg bis auf 0·2 bis 0·5 norm. hinab und für $NaCl$ bis auf 1·0 norm. hinab geprüft[4]). Die von GEFFCKEN veröffentlichten Messungen zeigen die Anwendbarkeit von (1) für $NaBr$ und NH_4NO_3 sogar bis auf 0·02 norm. hinab[8]). Es ist somit plausibel, für KCl und KBr die Beziehung (1) auf unser Konzentrationsbereich auszudehnen, um die fehlenden Angaben über φ in verdünnten Lösungen zu erhalten. Für $NaCl$ wurde vollständigkeitshalber auch in dieser Weise Φ berechnet, aber unsere endgültigen Berechnungen stützen sich hauptsächlich auf die neuerdings unmittelbar von GEFFCKEN, BECKMANN und KRUIS[9]) gemessenen Dichten in sehr

[1]) H. KOHNER, loc. cit. [2]) Von älteren Messungen sind zu erwähnen: F. KOHLRAUSCH und W. HALLWACHS, Wied. Ann. **50**, 118. 1893 und **53**, 14. 1899; dann D. DIJCKEN, Z. physikal. Ch. **24**, 102. 1897 und von neueren: G. P. BAXTER und WALLACE, J. Am. chem. Soc. **38**, 70. 1916. [3]) O. MASSON, Phil. Mag. (7) **8**, 218. 1929. O. REDLICH, Naturw. **19**, 251. 1931 und W. GEFFCKEN, Naturw. **19**, 321. 1931. [4]) W. GEFFCKEN, Z. physikal. Ch. (A) **155**, 1. 1931. Für die von uns untersuchten Salze siehe die Fig. 3, 4, 9, 17, 18 und 19. [5]) A. F. SCOTT, J. physical Chem. **35**, 2315. 1931. [6]) O. REDLICH und P. ROSENFELD, Z. Elektrochem. **37**, 705. 1931. [7]) O. REDLICH und P. ROSENFELD, Z. physikal. Ch. (A) **155**, 65. 1931. [8]) Diskussion in der Z. Elektrochem. **37**, 711. 1931. [9]) W. GEFFCKEN, CH. BECKMANN und A. KRUIS, Z. physikal. Ch. (B) **20**, 398. 1933.

verdünnten Lösungen. Bei grossen Verdünnungen ist hier (1) auch erfüllt, aber mit anderen Konstanten als in den konzentrierten Lösungen[1]).

In den Tabellen 10 bis 12 sind die in der geschilderten Weise berechneten Φ- und Π-Werte für die drei Salze wiedergegeben, ferner ihre Summe R im Konzentrationsbereich 0·02 bis 0·1 norm., sowie die Grenzwerte R_0. Dabei wurden für KCl und KBr folgende Konstanten in (1) benutzt: $a = 26·36$ bzw. 33·54 und $b = 2·41$ bzw. 2·06 (aus der Zusammenstellung von GEFFCKEN für 25° entnommen). Für $NaCl$ wurden sowohl die nach (1) berechneten als auch die direkt gemessenen φ-Werte benutzt. Für KNO_3 ebenso wie für die in (2) gemessenen Tl-Salze sind sichere Werte von a und b noch nicht berechnet worden, und ihre Refraktion wird an dieser Stelle nicht diskutiert.

Die erwähnte Genauigkeit für R wurde bis jetzt nur in den sehr sorgfältigen Messungen von FAJANS und Mitarbeitern in konzentrierten Lösungen erzielt[2]). Sie sind mit Refraktometern und Pyknometern ausgeführt worden. Für KCl bei 25° erhielt GEFFCKEN[3]) einen schwachen linearen Anstieg von R von 11·284 bis 11·296 beim Verdünnen von 4·42 norm. bis auf 1·13 norm. mit $R_0 = 11·31_0$. Übereinstimmend fanden SHIBATA und HÖLEMANN[4]) zwischen 4·31 und 1·30 norm. ein Ansteigen von 11·286 bis 11·313 mit $R_0 = 11·32_0$. Für $NaCl$ fand GEFFCKEN auch einen linearen Anstieg von 9·198 bis 9·249 zwischen 6·06 bis 1·91 norm. mit $R_0 = 9·26_5$ und damit übereinstimmend fanden HÖLEMANN und KOHNER[5]) Werte von 9·206 bis 9·246 zwischen 5·11 und 1·49 norm. mit demselben R_0. Für KBr fanden die letztgenannten Autoren auch eine lineare Vergrösserung von 14·795 bis 14·880 zwischen 5·11 und 1·49 norm. mit $R_0 = 14·92_5$. Ähnliche Ergebnisse lieferten die zahlreichen anderen untersuchten Elektrolyte. Unsere R_0 sind 11·172, 14·730 und 9·164, also bedeutend niedriger als die aus den Messungen in konzentrierten Lösungen extrapolierten Werte.

Die grosse Genauigkeit der oben erwähnten Messungen aus dem Laboratorium von FAJANS ist ausser Zweifel, die Extrapolation von R_0 beruht aber auf der Annahme, dass der in den konzentrierten Lösungen beobachtete lineare Gang von R auch bis auf $c = 0$ bestehen bleibt.

---

1) $\varphi = 16·605 + 1·893\sqrt{c_v}$ statt $16·28 + 2·22\sqrt{c_v}$ für 1 norm. Auch REDLICH und ROSENFELD (loc. cit.) fanden Abweichungen von der Linearität für verschiedene Elektrolyte, die von ihnen gefundenen $a = \varphi_0$ sind aber zweifellos für die drei Salze etwas zu hoch. 2) Siehe die Zusammenstellungen von K. FAJANS und H. KOHNER, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 241. 1930 und (B) **1**, 427. 1928. 3) W. GEFFCKEN, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 81. 1929. 4) Z. SHIBATA und P. HÖLEMANN, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 347. 1931. 5) P. HÖLEMANN und H. KOHNER, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 338. 1931.

Tabelle 10.

Molrefraktion von Kaliumchlorid in Lösung bei 25°.

c_v	c	Φ	Π	R[1]
0	0	5·418	5·754	**11·172**
0·02	0·02007	5·487	5·741	**11·228**
0·04	0·04016	5·512	5·728	**11·240**
0·06	0·06027	5·536	5·716	**11·252**
0·08	0·08040	5·555	5·703	**11·258**
0·10	0·10055	5·571	5·690	**11·264**
0·12	0·12072	5·587	5·677	**11·264**

Tabelle 11.

Molrefraktion von Kaliumbromid in Wasser bei 25°.

c_v	c	Φ	Π	R[1]
0	0	6·892	7·838	**14·730**
0·02	0·02007	6·952	7·838	**14·790**
0·04	0·04017	6·979	7·838	**14·817**
0·06	0·06030	6·998	7·838	**14·836**
0·08	0·08045	7·011	7·838	**14·849**
0·10	0·10063	7·028	7·838	**14·866**
0·12	0·12084	7·040	7·838	**14·878**

Tabelle 12.

Molrefraktion von Natriumchlorid in Wasser bei 25°.

c_v	c	Π	Alte GEFFCKEN		Neue GEFFCKEN	
			Φ	R[1]	Φ	R[1]
0	0	5·752	3·345	**9·100**	3·412	**9·164**
0·02	0·02006	5·732	3·410	**9·140**	3·466	**9·198**
0·04	0·04014	5·711	3·435	**9·146**	3·490	**9·201**
0·06	0·06024	5·696	3·458	**9·153**	3·509	**9·205**
0·08	0·08034	5·684	3·475	**9·158**	3·525	**9·209**
0·10	0·10045	5·677	3·489	**9·165**	3·536	**9·213**
0·12	0·12057	5·674	3·504	**9·176**	3·547	**9·221**

Diese Annahme scheint, wenigstens für die von uns untersuchten Salze, nicht zutreffend zu sein. Vielmehr steigt R schwach mit der Verdünnung, geht dann durch ein wenig ausgesprochenes Maximum, um dann rasch gegen $c = 0$ abzufallen (siehe die obere Kurve in Fig. 2 für $NaCl$ bei 25°, wo mit Kreuzen die Messungen von HÖLEMANN und SHIBATA und mit Punkten unsere Angaben der Tabelle 12, letzte Kolumne, bezeichnet sind; letztere stützen sich auf unsere Δn- und die Δd-Werte von GEFFCKEN, BECKMANN und KRUIS. Ähnliche Gestalt haben auch die Kurven für KBr und KCl).

[1]) Die letzte Dezimalstelle unsicher.

Um die Ursache einer solchen Gestalt der R-Kurve näher zu verfolgen, ist es vorteilhaft, beide Summanden von R als Funktion von c_v näher zu studieren (Fig. 2). Die Φ- und Π-Kurve haben beide bis etwa 1·5 norm. einen fast linearen Gang[1]). Bei steigender Verdünnung biegt die Π-Kurve nach oben und die Φ-Kurve stärker nach

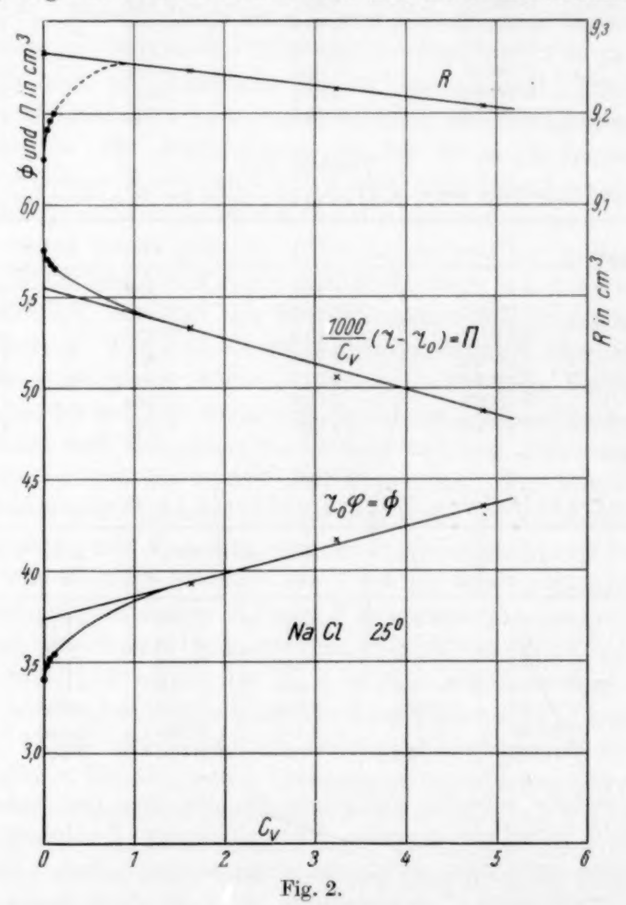


Fig. 2.

unten, was zusammen einen raschen Abfall von R bewirkt. Die geradlinige Fortsetzung der beiden Kurven summiert gibt die R-Gerade, welche aus den Messungen in konzentrierten Lösungen extrapoliert wird, und zwar mit demselben Wert von R_0 (also 9·26). Die wirkliche

[1]) Bis auf etwa $\pm 0{\cdot}02$ cm³ genau. In Abhängigkeit von $\sqrt{c_v}$ ist der Verlauf beider Kurven genau geradlinig.

R-Kurve biegt aber nach unten, was wesentlich durch den Abfall von φ, also durch einen DEBYE-Effekt, verursacht wird. Dieser Effekt nimmt rasch mit steigender Verdünnung ab, und es ist plausibel anzunehmen, dass er sich in den höheren Konzentrationen viel stärker äussert.

Die Änderungen von R mit der Konzentration sind wesentlich durch folgende drei mit der Konzentration steigende Wirkungen bestimmt: die gegenseitigen Deformationen der Ionen, die wachsende Zahl der Assoziationsprodukte der Ionen und die elektrischen Kräfte der Ionenwolken, welche in grösseren Entfernungen noch keine grossen Deformationen der Elektronenhüllen bewirken (DEBYE-Effekt). Die Änderung von R mit der Konzentration war oft zur Beurteilung des Zustandes gelöster Elektrolyte herangezogen worden. Insbesondere wurde die lineare Änderung von R in Zusammenhang mit dem Massenwirkungsgesetz gebracht, indem dieses Gesetz eine Proportionalität zwischen der Bruttokonzentration und der Konzentration des undissoziierten Anteiles bei schwacher Assoziation verlangt[1]). Von diesem Standpunkt aus ist die zweite der oben genannten drei Wirkungen bestimmend. Aus obigen Gründen scheint es uns aber richtiger, den dritten Effekt auch in den konzentrierten Lösungen hervorzuheben und die Möglichkeit einer unvollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte mit dem Gang der Refraktionskurve nicht in unmittelbare Verbindung zu bringen. Diese Ansicht widerspricht nicht dem Gesamtmaterial über die Refraktion in Lösungen, welches nach unserer Meinung bisher noch keine sicheren Beweise einer unvollständigen Dissoziation der typischen starken Elektrolyte[2]) geliefert hat[3]). Die starke Krümmung der R-Kurve mit steigender Verdünnung kann mit dem Massenwirkungsgesetz auch nur mit speziellen Annahmen in Übereinstimmung gebracht werden.

Gegen unsere Auffassung könnte man einwenden, dass sie auf nicht direkt gemessenen Werten von φ beruhen (eine erhebliche Ungenauigkeit der von uns gemessenen Δn-Werte scheint ausgeschlossen zu sein). Dieser Einwand bleibt nur für KCl und KBr bestehen, da für $NaCl$ direkt gemessene Werte von φ benutzt wurden[4]). Es ist möglich, dass

---

[1]) K. FAJANS, P. HÖLEMANN und Z. SHIBATA, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 354. 1931.
[2]) Von der Bildung komplexer Ionen abgesehen. [3]) Einer von uns hat diesen Standpunkt in einem zusammenfassenden russischen Berichte (A. E. BRODSKY, Fortschr. d. Chemie **1**, 712. 1932) ausführlicher dargestellt. Damals wurde die Krümmung der R-Kurven noch nicht gefunden. [4]) Da für $NaCl$ die Berechnungen für 25°, eine Temperatur, welche von der direkt gemessenen, 18°, etwas entfernt ist, gemacht wurden, so haben wir unsere Ergebnisse noch in folgender Weise geprüft:

direkte Messungen die ψ-Werte dieser beiden Salze in grossen Verdünnungen etwas ändern werden, es ist aber kaum zu erwarten, dass das Gesamtbild dadurch wesentlich sich ändern wird: die Beziehung (1) ist, wie erwähnt, für beide Salze bis auf Konzentrationen geprüft, welche von den von uns untersuchten nicht weit entfernt sind.

Noch zwei Bemerkungen möchten wir, um unseren Standpunkt weiter zu rechtfertigen, anfügen.

An den Krümmungen der Φ- und Π-Kurven gegen $c = 0$ ist jedenfalls nicht zu zweifeln. Selbst wenn die R-Kurve geradlinig verliefe, könnte es doch nur heissen, dass zwei entgegengesetzte Wirkungen eines mit der Konzentration stark anwachsenden Effektes sich gegenseitig kompensieren. Die Wirkungen dieses Effektes sind auch in den konzentrierten Lösungen zu bemerken. Die getrennte Untersuchung der beiden Summanden von R kann überhaupt in manchen Fällen vorteilhafter sein als die globale Untersuchung dieser zusammengesetzten Funktion.

Fajans[1]) hat gezeigt, dass die R_0-Werte der Elektrolyte sich streng additiv verhalten. Insbesondere für $K^{\cdot} - Na^{\cdot}$ und für $Br' - Cl'$ bekam er 2·06 bis 2·07 bzw. 3·60 bis 3·62. Diese Additivität bleibt fast mit derselben Genauigkeit bis zu den höchsten Konzentrationen bestehen[2]) (für die erwähnten Ionen schwankt die Differenz zwischen 1 bis 4 norm. um 2·05 bis 2·07 bzw. 3·57 bis 3·54). Für unsere R_0-Werte betragen die entsprechenden Differenzen 2·02 und 3·62, während sie für 0·1 norm. 2·05 und 3·62 betragen. Eine in so weitem Bereiche gültige Additivität ist schwer mit einem erheblichen und veränderlichen Gehalt an undissoziierten Komplexen mit individuellen Refraktionen vereinbar. Sie wird aber zwanglos durch die ähnliche Veränderlichkeit der Debye-Kräfte mit der Konzentration bei zwei Salzen, wie sie aus dem Vergleich der Aktivitätskoeffizienten folgt, erklärt.

Wir haben geplant, die Untersuchung auf mittlere Konzentrationen (0·1 bis 1·0) auszudehnen, um die Lücke in den Refraktions-

mit unseren Δn für 18° und den φ von Kohlrausch, Hallwachs und Wade für 18·55° (aus der Arbeit von Geffcken, Beckmann und Kruis entnommen), welche unter Berücksichtigung der Messungen bei 25° auf genau 18° korrigiert wurden, berechnet sich für 18°: $R = \Phi + \Pi = 3{\cdot}270 + 5{\cdot}876 = 9{\cdot}146$, also wieder ein viel niedrigerer Wert als $9{\cdot}23_5$, welcher sich aus den Messungen von Shibata und Hölemann (loc. cit.) bei 25°, 35° und 45° für 18° ergibt.

[1]) K. Fajans, P. Hölemann und Z. Shibata, loc. cit., wo auch die frühere Literatur zu finden ist. [2]) Auf diese Ausdehnung der Additivität auf konzentrierte Lösungen haben schon Fajans und Kohner (loc. cit.) hingewiesen, ohne aber daraus weitere Schlüsse zu ziehen.

kurven auszufüllen. Dazu ist das Refraktometer noch zu grob, unsere interferometrische Methode muss aber zu diesem Zweck etwas modifiziert werden.

Zusammenfassung.

1. Mit der früher beschriebenen interferometrischen Methode wurden die Brechungsindexdifferenzen in verdünnten Lösungen von KCl, KNO_3, $NaCl$ und KBr zwischen 0·001 und 0·1 norm. bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Für die ersten beiden Salze wurden die früheren Angaben auf die Streifenwanderung korrigiert.

2. Für alle vier Salze nimmt der Quotient $\frac{\Delta n}{c}$ mit steigender Konzentration etwas ab, und zwar (ausser für $NaCl$) linear.

3. Die von uns gemessenen Δn-Werte und die aus der Beziehung (1) gefundenen φ-Werte (für $NaCl$ die direkt gemessenen) wurden zur Berechnung der Molrefraktionen von KCl, KBr und $NaCl$ zwischen 0 bis 0·1 norm. benutzt. Die R-Konzentrationskurve biegt nach unten bei steigender Verdünnung und behält nicht seine lineare Gestalt, welche die konzentrierten Lösungen charakterisiert.

4. Die Ergebnisse werden im Zusammenhang mit der Theorie der starken Elektrolyte von Debye und Hückel gebracht und vom Standpunkt der vollständigen Dissoziation bei endlichen Konzentrationen diskutiert.

Dem Komitee für Chemisation des UdSSR sprechen wir für die Unterstützung dieser Arbeit unseren Dank aus.

Zusatz bei der Korrektur. Inzwischen sind zwei Arbeiten von W. Geffcken und A. Kruis (Z. physikal. Ch. **166**, 17. 1933 und (B) **23**, 175. 1933) erschienen, wo die interferometrische Methode weiter und anscheinend sehr genau ausgearbeitet ist. Das Verfahren hat den Vorteil einer guten Temperierung (was bei unseren weiteren Messungen auch berücksichtigt ist) und der Anwendung längerer Küvetten. Für KCl stimmen die Zahlen von Geffcken und Kruis mit den unserigen überein, für $NaCl$ aber scheint eine ziemlich grosse Diskrepanz zu bestehen (es ist von Geffcken und Kruis bis jetzt nur eine graphische Darstellung veröffentlicht), deren Ursache uns zur Zeit noch nicht klar ist. Sie ist erheblich grösser, als die Messfehler unserer Methode. Den Abfall der Refraktionskurve bei steigender Verdünnung fanden für KCl und $NaCl$ auch Geffcken und Kruis, obwohl in weniger ausgesprochener Weise. Ihre theoretische Deutung ist aber von der unserigen verschieden.

Dnepropetrowsk (UdSSR), Ukrainisches Institut für physikal. Chemie und Laboratorium für physikal. Chemie des Chem.-Technologischen Institutes.
Juli 1933.

Zur Frage der Konzentrationsabhängigkeit der Molrefraktion von Elektrolyten.

Bemerkungen zu der vorstehenden Arbeit von A. E. BRODSKY und J. M. SCHERSCHEWER[1]).

Von

K. Fajans und W. Geffcken.

(Eingegangen am 24. 10. 33.)

Es wird hervorgehoben, dass die Diskrepanz zwischen BRODSKY und SCHERSCHEWER einerseits, GEFFCKEN und KRUIS andererseits in bezug auf die Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindex von *NaCl*-Lösungen auf einem systematischen Fehler beruhen muss. Bei den Messungen von GEFFCKEN und KRUIS ist die Möglichkeit eines solchen Fehlers durch eine Kontrolle mit Hilfe verschiedener Methoden ausgeschaltet. Es wird ferner darauf hingewiesen, dass die Stellungnahme von BRODSKY gegen die im hiesigen Institut vertretene Deutung der Konzentrationsabhängigkeit der Refraktion zum Teil wenigstens auf eine unrichtige Auffassung der dieser Deutung zugrunde gelegten theoretischen Gesichtspunkte zurückzuführen ist.

Durch die Freundlichkeit von Herrn A. E. BRODSKY und der Redaktion der Zeitschrift für physikalische Chemie ist uns die vorstehende Arbeit von BRODSKY und SCHERSCHEWER in Korrektur zugänglich geworden. Da die Besprechung der Messergebnisse des hiesigen Institutes und ihrer Deutung in dieser Arbeit leicht zu Missverständnissen Anlass geben kann, möchten wir gleich folgende Bemerkungen anfügen.

Wir stimmen mit den Autoren vollkommen darin überein, dass die S. 422 erwähnte Diskrepanz der Brechungsindexmessungen an *NaCl* erheblich grösser ist, als die Messfehler der beiderseitigen Methoden. Da diese Diskrepanz im ganzen Konzentrationsgebiet praktisch gleich bleibt, kann es sich nur um einen systematischen Fehler handeln. Bei den Messungen von W. GEFFCKEN und A. KRUIS[2]) an *NaCl* erscheint ein solcher Fehler deshalb ausgeschlossen, weil die über das Konzentrationsintervall von 0·01 bis 2 norm. gleichmässig verteilten interferometrischen Messpunkte eine regelmässige Kurve untereinander und

---

[1]) A. E. BRODSKY und J. M. SCHERSCHEWER, Z. physikal. Ch. (B) **23**, 412. 1933. [2]) W. GEFFCKEN und A. KRUIS, Z. physikal. Ch. (B) **23**, 175. 1933.

mit den im Gebiet zwischen 1 und 6 norm. mit dem PULFRICHschen Refraktometer an verschiedenen Präparaten bestimmten $\frac{\Delta n}{c}$-Werten bilden. Deshalb halten wir auch den sich aus den hiesigen Messungen ergebenden Konzentrationsgang der Refraktion, der zwischen dem bei etwa 1 norm. liegenden Maximum und $c = 0{\cdot}01$ einen Abfall von etwa $0{\cdot}02_5$ cm^3 ergibt, für gesichert.

Bei der von BRODSKY durchgeführten Kombination seiner eigenen Messungen, welche sich nur in dem kleinen Intervall von 0·001 bis 0·1 norm. bewegen, mit den älteren hiesigen Messungen mit dem PULFRICHschen Apparat oberhalb 1 norm., wobei sich ein viel steilerer Abfall als in den hiesigen Messungen und zwar von etwa $0{\cdot}1_3$ cm^3 ergab, ist aber eine erhebliche Lücke vorhanden, deren Ausfüllung notwendig erscheint.

In bezug auf die theoretische Deutung der Gänge erwähnen die Autoren, dass dafür drei mit der Konzentration steigende Wirkungen in Frage kommen:

1. Die gegenseitige Deformation der Ionen; 2. die Bildung von Assoziationsprodukten; 3. die elektrischen Kräfte der Ionenwolken (DEBYE-Effekt). BRODSKY und SCHERSCHEWER sind der Ansicht, dass der 3. Effekt im ganzen Konzentrationsgebiet der ausschlaggebende ist. Dazu sei vor allem bemerkt, dass auf Grund der im hiesigen Institut entwickelten und an Hand eines ausgedehnten experimentellen Materials erläuterten Auffassung eine Auseinanderhaltung des 1. und 2. Effektes gar nicht in Frage kommt. Alle Änderungen der Refraktion werden auf die gegenseitige Beeinflussung (Deformation) einerseits der Ionen untereinander, andererseits der Ionen und des sie umgebenden Wassers zurückgeführt, wobei bei steigender Konzentration naturgemäss die erste Beeinflussung zunimmt, die zweite abnimmt und zwar besonders stark dann, wenn es zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Ionen unter Wegschieben der sie trennenden Wassermoleküle zu einer unmittelbaren Berührung kommt, d. h., wenn eine Assoziation der Ionen stattfindet.

Die Deformation der Ionen und die Assoziation sind also darnach nicht zwei verschiedene Wirkungen, sondern die Assoziation ist von Deformationseffekten, also auch Änderungen der Refraktion begleitet, welche, wie bei anderer Gelegenheit noch genauer begründet werden soll, stärker sind als etwaige durch den Einfluss entfernterer Teile der Ionenwolke sich ergebende Refraktionseffekte.

Wie insbesondere die Darlegungen in dem zusammenfassenden Bericht von A. E. Brodsky[1]) zeigen, ist es auf das hier offenbar vorliegende Missverständnis zum Teil wenigstens zurückzuführen, dass Brodsky und Scherschewer unserem Standpunkt nicht ganz gerecht werden. Es wird sich noch öfters Gelegenheit ergeben, auf diese Fragen zurückzukommen, z. B. anlässlich der Ergebnisse von R. Lühdemann[2]), wonach der Konzentrationsgang der Refraktion bei $CdCl_2$, welches sicher wohldefinierte Komplexe bildet, von derselben Grössenordnung ist, wie bei den typischen starken Elektrolyten. Es sei hier deshalb nur hervorgehoben, dass wir keinen Anlass sehen, an der bisher vertretenen Ansicht etwas zu ändern.

[1]) A. E. Brodsky, Fortschritte der Chemie (russ.) 1, 726. 1932. [2]) R. Lühdemann, Diss. München 1933.

München, Physikalisch-Chemisches Institut an der Universität München.

Photochemische Reaktion der Verbindung des Wasserstoffes mit Chlor bei grossen Lichtintensitäten.

Von

V. Kokotschaschwili.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 7. 33.)

Mittels eines speziellen Manometers mit einer gläsernen angeblasenen Membrane wurde eine Methode zum Studium der Reaktionsgeschwindigkeiten und der Verpuffung von $H_2 + Cl_2$ unter der Einwirkung von kurzer sehr intensiver Beleuchtung (Magnesiumverpuffung) ausgearbeitet. Es wurden einige vorläufige Resultate über den Reaktionsverlauf bei sehr grossen Lichtintensitäten erhalten. Die Resultate wurden vom Standpunkt der Kettentheorie diskutiert.

Die wiederholt untersuchte Reaktion der Verbindung des Wasserstoffes mit Chlor ist eine der ältesten photochemischen Reaktionen, die einen ausserordentlich starken Einfluss auf die Entwicklung der Kettentheorie ausübte. Die enorm grosse Quantenausbeute ($C \cong 10^6$) veranlasste BODENSTEIN dazu, in die Kinetik die Vorstellung von dem Kettencharakter des Prozesses einzuführen, welcher die Ursache einer so grossen Quantenausbeute dieser Reaktion erklärte. Eine Reihe von Verfassern, die die Kinetik dieser Reaktion untersuchten, haben eine grosse Menge von interessanten Tatsachen im Gebiet der positiven und negativen Katalyse gezeigt, die durch recht kleine Konzentrationen verschiedener Beimengungen hervorgerufen wurden[1]).

Als überzeugender Beweis der Existenz der Ketten in der betrachtenden Reaktion erscheint die Arbeit von WEIGERT und KELLERMANN[2]). Sie beleuchteten das feuchte Gemisch des Wasserstoffes mit Chlor durch einen starken Funken von sehr kleiner Lebensdauer ($\sim 10^{-6}$ sec). Kinematographische Aufnahmen der sich bildenden Konvektionsströme zeigten, dass die Strömung ein Maximum nach $^1/_{100}$ sec nach der Beleuchtung erreichte, was nur durch die Vorstellungen vom Kettencharakter der Reaktion erklärt werden kann.

Diese Frage wurde neulich von ICHIKAWA[3]) einer wiederholten Untersuchung unterworfen, welcher die bei der Belichtung des Wasser-

[1]) Siehe das Buch von KISTIAKOWSKY, „Photochemical Processes". New York 1928. [2]) WEIGERT und KELLERMANN, Z. physikal. Ch. **107**, 1. 1923. [3]) ICHIKAWA, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 299. 1930.

stoff—Chlor-Gemisches eintretende allmähliche Zunahme des Druckes beobachtete. Diese erreicht bald einen konstanten Wert, um sodann bei dem Ausschalten des Lichtes wieder abzuklingen. Sie führte den Verfasser zu demselben Schluss. Wir besitzen heute noch einige weitere direkte Beweise des Kettencharakters der Reaktion von Wasserstoff mit Chlor[1]).

Was nun die Frage über die Abhängigkeit der stationären Reaktionsgeschwindigkeit von der Intensität betrifft, so wächst diese nach der Meinung der Mehrzahl der Verfasser proportional der Intensität, und nur in speziellen Fällen, wenn die Gemische vollkommen vom Sauerstoff frei sind, findet anscheinend eine Proportionalität mit der Quadratwurzel aus der Intensität statt.

Alle diese Arbeiten wurden bei kleinen Intensitäten durchgeführt. Der Zweck unserer Arbeit besteht in der Aufklärung der Kinetik der photochemischen Verbindung des Wasserstoffes mit Chlor bei sehr grossen Intensitäten, in der Nähe der Explosionen, sowie in der Klärung der Frage nach dem Mechanismus der photochemischen Explosion.

Versuchsanordnung und Untersuchungsmethode.

Als Lichtquelle diente die Verpuffung des Gemisches von Magnesiumpulver mit Berthollet-Salz. Für die Verpuffung wurde 1 g des Gemisches in dem Verhältnis 1:1 genommen, das Anzünden geschah durch plötzliches Durchbrennen eines feinen Metallfadens beim

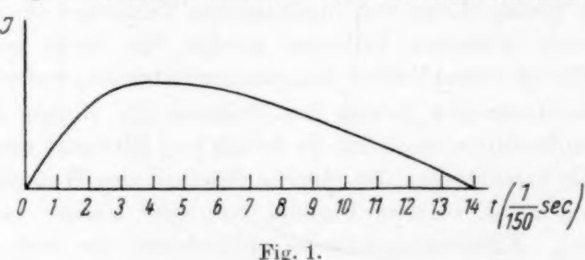


Fig. 1.

Kurzschliessen eines Wechselstromes. Der Abstand der Magnesiumverpuffung von dem Reaktionsgefäss variierte von 80 bis 20 cm, ihre Brenndauer betrug 0·08 sec. Die Lichtintensität der Magnesiumverpuffung ist zeitlich nicht konstant. Ihre Photometrierung auf einem rasch vorbeigezogenen Film (Fig. 1) zeigt, dass sie bis zu seinem

[1]) Jost und Schweizer, Z. physikal. Ch. (B) 13, 373. 1930. Siehe auch Trifonoff, Z. physikal. Ch. (B) 3, 195. 1929.

Maximum zunimmt, um nach einem leidlich konstanten Intervall allmählich abzuklingen. Fig. 2 veranschaulicht das Schema der Versuchsanordnung.

Zur Erzielung des Vakuums diente ein System aus einer rotierenden Ölpumpe und zwei in Reihe geschalteten Kondensationspumpen von LANGMUIR, vor deren Quecksilberdämpfen die Reaktionsgefässe durch eine Falle in flüssiger Luft geschützt waren. Zur Messung des Vakuums diente ein MAC LEODsches Manometer mit einer Konstante von 10^{-5} mm. Das Reaktionsgefäss war ein zylindrisches Glasrohr von $2^1/_2$ cm Durchmesser und 15 cm Länge. Die nötigen Hähne waren mit chloriertem Fett geschmiert[1]). Als hauptsächlicher Messapparat diente für die Beobachtung der Druckänderung während des Versuches ein am Ende des Reaktionsgefässes angeschlossenes gläsernes Membranmanometer (die Kanten der Membrane waren aufgeschmolzen). Zur Vermeidung des Platzens wurde das Membranmanometer in ein den Druck kompensierendes Gefäss eingesetzt, welches sowohl mit den Pumpen als auch mit der Atmosphäre verbunden werden konnte. Beim Durchbiegen drehte die Membran ein Spiegelchen, das einen Lichtstrahl auf einem sich bewegenden Film von hoher Empfindlichkeit abbildete.

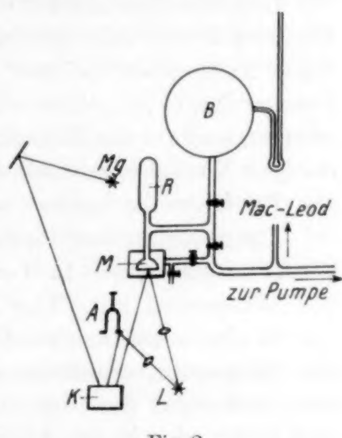


Fig. 2.

Infolge der grossen Intensität der verwendeten Strahlung erreichte die Grösse des DRAPER-Effektes einige Zentimeter *Hg*. Das Membranmanometer wurde nach dem Quecksilbermanometer kalibriert. Fig. 3 veranschaulicht die Charakteristik einer der Membranen, mittels welcher unsere angeführten Kurven des DRAPER-Effektes erhalten wurden. Diese Membran gestattete eine Zunahme des Druckes bis 100 mm Quecksilber aufzuzeichnen. Die Periode der

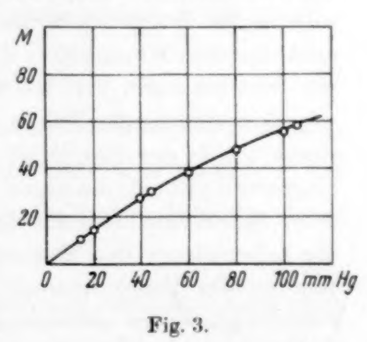


Fig. 3.

[1]) BODENSTEIN und DUX, Z. physikal. Ch. 85, 297. 1913.

Eigenfrequenz der Schwingungen des verwendeten Membranmanometers betrug einige Tausendstel Sekunden.

In dem vorher auf 10^{-5} mm ausgepumpten Rezipienten B wurden Wasserstoff und Chlor gemischt, der erstere elektrolytisch erzeugt und durch Platinasbest bei 400° von Sauerstoff, durch mehrere Fallen in flüssiger Luft von Wasserdampf befreit, das letztere einer Bombe entnommen und durch mehrfaches Fraktionieren und Abpumpen gereinigt. Natürlich geschah das Einlassen des Chlors im roten Licht. Die Partialdrucke beider Gase betrugen 55 cm Hg.

Dann wurde das Reaktionsgefäss, gleichzeitig mit dem Kompensationsgefäss, bis 10^{-5} mm Hg evakuiert und nun das Gemisch von Wasserstoff mit Chlor bis zum Atmosphärendruck eingelassen.

In einem bestimmten Abstand vom Reaktionsgefäss wurde jetzt eine Magnesiumverpuffung durchgeführt. Zur Bestimmung der relativen Intensität derselben diente ein Grankeil der Firma Goldberg und Sohn, der in der Ebene des Reaktionsgefässes vor einer lichtempfindlichen Platte aufgestellt war. Die Photographie dieses Keiles wurde auf dem Mollschen Mikrophotometer photometriert und der Vergleich der erhaltenen Mikrophotogramme gestattete das Verhältnis der Intensitäten verschiedener Magnesiumverpuffungen zu gewinnen.

Die Änderung des Druckes im Reaktionsgefäss, der sogenannte Draper-Effekt, wurde auf einem in der Kammer des Kymographen K rotierenden eingesetzten Film aufgeschrieben. Auf denselben Film fiel auch der vom Kammerton A reflektierte Strahl mit der Eigenfrequenz der Schwingungen von 150 sec^{-1}.

Zum Schutz des Filmes vor sehr aktinischen Strahlen des Magnesiums wurde der Hauptteil des Apparates in einer grossen Kammer eingesetzt. Ein durch einen kleinen Spalt in deren Wand ausgeblendeter Strahl zeichnete auf demselben Film den Anfangsmoment sowie die Lebensdauer der Magnesiumverpuffung auf. Aus den erhaltenen Kurven der Druckzunahme Δp konnte man die Zunahme der Geschwindigkeit der photochemischen Reaktion von dem Moment der Beleuchtung des Apparates an erhalten.

Resultate.

Zuerst wurde bei der Ausführung des Versuches die gesamte Strahlung des Magnesiums benutzt im Anschluss an Versuche, die im hiesigen Institut schon früher von Natalie Semenow gemacht waren. Infolge der starken Absorption des Chlors für Ultraviolett

konnte dabei eine besonders starke Photodissoziation der Chlormolekeln in Atome nächst der Gefässwand auftreten. Zur Vermeidung einer derartigen ungleichmässigen Verteilung der Chloratome im Volumen wurde der ultraviolette Teil der Magnesiumverpuffung durch ein Chininfilter abgeschnitten, das sich für unsere Zwecke als geeignet erwies.

Der Charakter der Kurven des Draper-Effektes, die unter der Wirkung des filtrierten Lichtes der Magnesiumverpuffung erhalten wurden, unterscheidet indessen sich sehr wenig von denjenigen bei der Gesamtstrahlung des Magnesiums, der absolute Wert wird bei demselben Abstand des Apparates von der Magnesiumverpuffung natürlich beträchtlich kleiner.

Die Fig. 4 (a, b, c, d, e, f) geben eine Reihe von Kurven der Druckzunahme als Funktion der Zeit bei verschiedenen Intensitäten des filtrierten Lichtes. Diese Kurvenschar endet mit einer Explosion (Fig. 4g), deren Werdegang uns genügend ausführlich aufzuzeichnen gelingt.

Die Analyse der Kurven des Draper-Effektes. Wenn wir die Zunahme des Druckes durch Δp bezeichnen und durch $\frac{d\Delta p}{dt}$ die Geschwindigkeit der Druckänderung im Moment t, so erhalten wir zwischen der Geschwindigkeit der chemischen Reaktion und der Geschwindigkeit der Druckänderung die folgende Abhängigkeit:

$$K\frac{dx}{dt} = \frac{d\Delta p}{dt} + k\Delta p\,^{1)}. \qquad (1)$$

Hier ist $k = \frac{k_1}{CV}$, wobei k_1 der Koeffizient der Wärmeübertragung, C die Wärmekapazität der Volumeneinheit des Gases ist und V das Volumen des Gefässes. $K = \frac{nRQ}{CV^2}$, wo Q die molare Bildungswärme von HCl und R die Gaskonstante ist.

Der Koeffizient $k = \frac{k_1}{CV}$ wird folgenderweise bestimmt: nach einer Magnesiumverpuffung beginnt nach einer zur Beendigung der Reaktion genügend langen Zeit der Druck im Gefäss infolge der Gasabkühlung gemäss der folgenden Gleichung abzunehmen.

$$-\frac{d\Delta p}{dt} = k\Delta p \qquad 2{\cdot}3 \lg\frac{\Delta p_0}{\Delta p} = kt, \qquad (2)$$

[1]) Eine ausführliche Ableitung siehe bei Ichikawa, loc. cit.

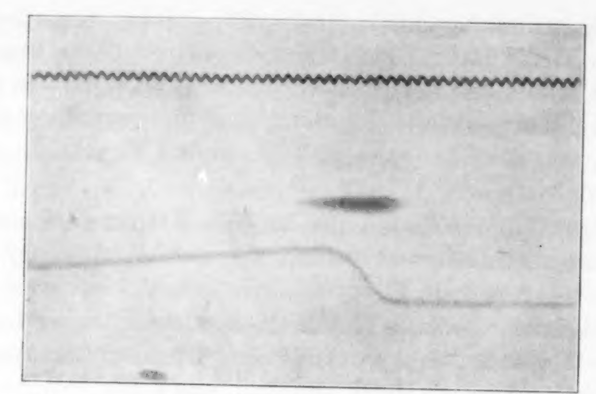


Fig. 4a.

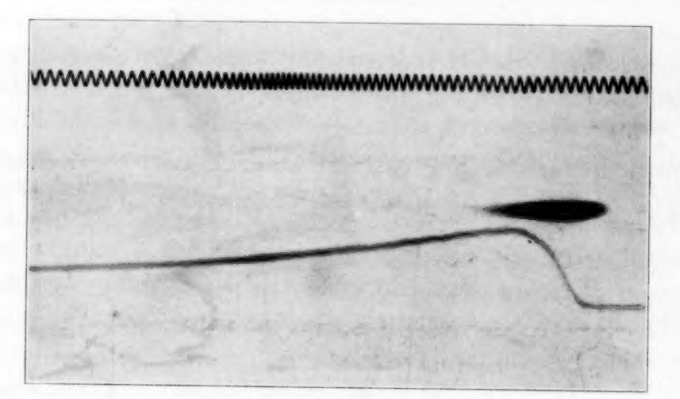


Fig. 4b.

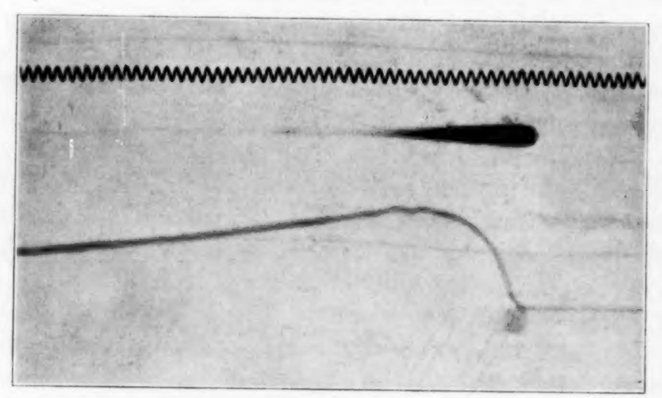


Fig. 4c.

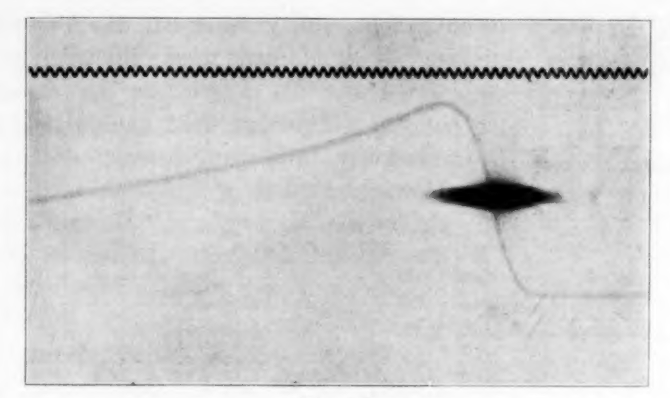


Fig. 4 d.

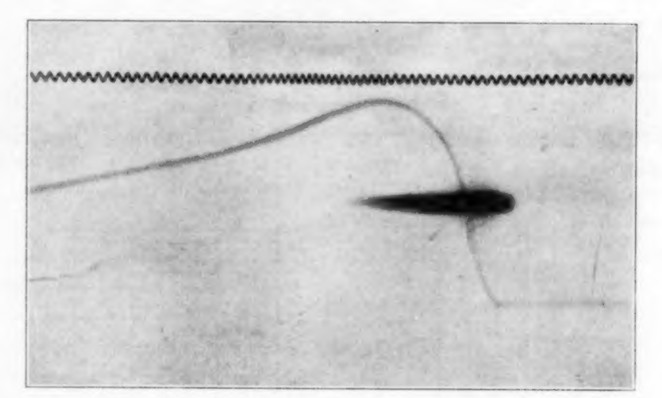


Fig. 4 e.

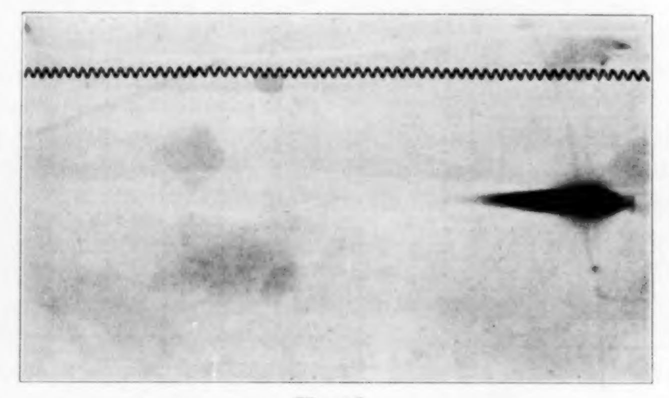


Fig. 4 f.

wo Δp_0 der Zeit $t = 0$ entspricht, von welcher wir die Ablesung der Abkühlungskurve beginnen. Dieser Moment wird willkürlich gewählt, wobei Δp die abgelesene Druckänderung in einem irgendwelchen nachfolgenden Moment ist. Aus der Ablesung des aus dem Versuch erhaltenen Δp als Funktion von t finden wir die Grösse k. Sie ergab sich aus unseren Abkühlungskurven zu 0·018 kcal für $^1/_{150}$ sec, und zwar übereinstimmend aus allen Kurven.

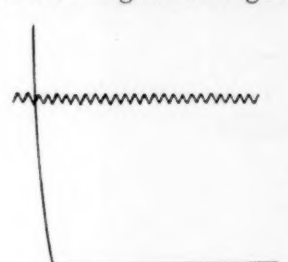


Fig. 4g.

Infolge der Kleinheit dieser Grösse können wir sie bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten vernachlässigen, wobei Gleichung (1) die Gestalt annimmt:

$$k \frac{dx}{dt} = \frac{d \Delta p}{dt}. \tag{3}$$

Wir führen die Geschwindigkeitskurven an, welche mittels der graphischen Differentierung der Kurvenaufnahmen des DRAPER-Effektes erhalten wurden (Fig. 5a, b, c, d, e, f).

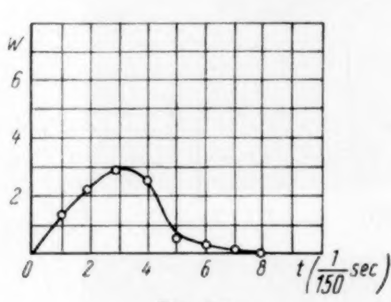


Fig. 5a.

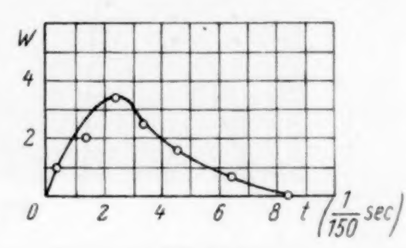


Fig. 5b.

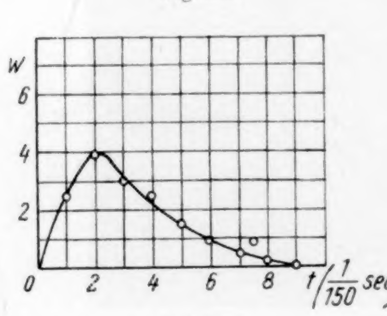


Fig. 5c.

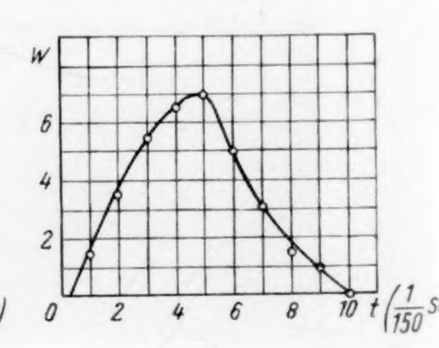


Fig. 5d.

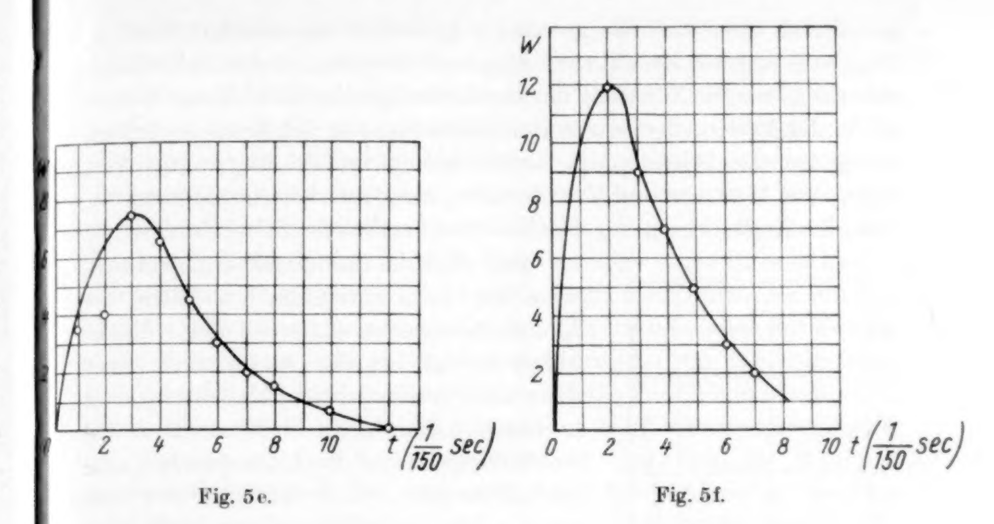


Fig. 5e. Fig. 5f.

Diese Kurven gestatten die maximale Geschwindigkeit W_{max} zu ermitteln.

Nr.		W_{max}	HCl cm³
6*a*	9·6	3·0	0·09
6*b*	21	3·5	0·13
6*c*	29·4	4·0	0·15
6*d*	42	7·0	0·22
6*e*	41	7·5	0·34
6*f*	50	12·0	

Hier sind in der zweiten Spalte der angeführten Tabelle die Beleuchtungsintensitäten nach den Angaben des Keiles angegeben, in der dritten Spalte die ihnen entsprechenden Maximalgeschwindigkeiten und in der vierten die Menge des bei allen diesen Beleuchtungsarten gebildeten HCl. In der Fig. 6 ist die Abhängigkeit zwischen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit und der Lichtintensität angegeben.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten als Funktionen der Zeit zeigen vom Moment der Verpuffung an zunächst eine Zunahme, erreichen sodann ein Maximum, nach welchem ein erst sehr rascher, dann langsamer werdender Abfall vor sich geht. Die Verpuffungen beginnen um drei Kammertonschwingungen vor der merklichen Ablenkung des Membranspiegelchens und enden im Moment, welcher der Null der Reaktionsgeschwindigkeit entspricht. Wie aus der Fig. 1 ersichtlich, ändert sich die Lichtintensität während der Magnesiumverpuffung;

sie nimmt zunächst bis zu einem praktisch konstanten Wert zu ($^3/_{150}$ sec), welchen sie während $^3/_{150}$ sec beibehält, um dann allmählich abzunehmen. Die Zunahme der Geschwindigkeit geht in ihrem Hauptteil in der Periode der konstanten Intensität vor sich (von der dritten bis zur sechsten Schwingung). Letzteres zeigt im Einklang mit den Versuchen von WEIGERT und KELLERMANN, sowie mit denen von ICHIKAWA, dass die Entwicklung der Ketten eine bestimmte Zeit erfordert.

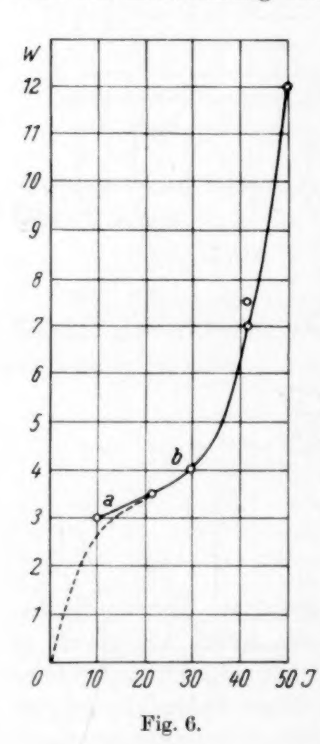


Fig. 6.

Die Periode des Geschwindigkeitsabfalles um 50% entspricht im Mittel 1·6 Kammertonschwingungen = 0·01 sec. Dieser Abfall erfolgt bei der Anwesenheit einer wenn auch geschwächten Beleuchtung, und er müsste daher, wenn im Moment des Intensitätsmaximums das Licht gänzlich ausgeschaltet wäre, noch schneller vor sich gehen. Die Lebensdauer unserer Ketten übersteigt deswegen in unseren Versuchen nicht 0·01 sec. Da nun offensichtlich dieselbe Periode zur Entwicklung der Ketten erforderlich ist, so haben wir es folglich im Moment des Maximums schon mit einer eingestellten stationären Geschwindigkeit zu tun[1]).

Zur genauen Anstellung der Analyse dieser recht interessanten Frage ist die Magnesiumverpuffung ungeeignet; wir wollen daher die Arbeit mittels einer kurzzeitigen Beleuchtung mit Sonnenlicht fortführen. Doch genügen die erhaltenen Ergebnisse, um sie mit den jenigen von WEIGERT und KELLERMANN[2]) und ICHIKAWA[3]) zu vergleichen. Dabei können wir feststellen, dass in unseren Versuchen die Ketten sich etwas schneller entwickelten. Die Zeit, welche der Hälfte des Abfalles der Reaktionsgeschwindigkeit nach der Ausschaltung des Lichtes entspricht, wurde bei ICHIKAWA[3]) ungefähr zu $^1/_{20}$ sec und bei WEIGERT und KELLERMANN zu etwa $^1/_{50}$ sec gemessen, während

[1]) N. SEMENOFF, Physikal. Z. d. Sowjetunion **1**, 718. 1932. [2]) WEIGERT und KELLERMANN, loc. cit. [3]) ICHIKAWA, loc. cit.

in unserem Falle diese Zeit $^1/_{100}$ sec betrug. Eine gewisse Abkürzung der Periode könnte man nun den sehr grossen Beleuchtungsintensitäten in unseren Versuchen zuschreiben. Je grösser die Intensität der Beleuchtung ist, desto grösser die Konzentration der Chloratome und desto grösser die Wahrscheinlichkeit des Kettenabbruches infolge der Rekombination der letzteren. Aus den Versuchen von NORRISH[1]) ist bekannt, dass in den vom Sauerstoff sehr gut gereinigten Gemischen ein derartiger Mechanismus des Kettenabbruches sogar bei sehr kleinen Intensitäten beobachtet wird. In den nicht sehr reinen Gemischen, aber bei sehr grosser Konzentration der Chloratome, wird der Kettenabbruch nicht nur infolge des Zusammentreffens mit den Sauerstoffmolekeln vor sich gehen, sondern auch infolge der Rekombination der Chloratome, was erstens: die Abkürzung der Kette und zweitens: die Abweichung von der Proportionalität zwischen der Maximalgeschwindigkeit und der Intensität des entsprechenden Bezirkes $(a-b)$ hervorrufen kann.

Diskussion der Ergebnisse.

Wir gehen jetzt zur Diskussion der Hauptresultate dieser Arbeit über, zu dem Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der photochemischen Reaktion im Maximum und der Intensität der Beleuchtung. Die Punkte weisen eine bestimmte Streuung auf (siehe Fig. 6), sowohl infolge der Schwankungen der Lebensdauer der Verbrennung des Magnesiums als auch infolge einer gewissen Unsicherheit der Bestimmung der Lichtintensität, hervorgerufen durch Fehler des optischen Keiles, sowie infolge der Schwierigkeiten der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die hier erhaltene Abhängigkeit kann man daher nur als ein vorläufiges Resultat betrachten. Am Anfang ist die Reaktionsgeschwindigkeit w der Intensität proportional, $w = \frac{I}{\beta}$, wo β die — konstante — Wahrscheinlichkeit des Kettenabbruches infolge des Zusammenstosses mit den Sauerstoffmolekeln darstellt. Dann aber erfolgt eine Verlangsamung des Wachsens infolge der Tatsache, dass der Kettenabbruch auf Kosten der Rekombination sich vergrössert, und schliesslich tritt ein rasches Anwachsen der Geschwindigkeit mit der Intensität ein. Dieses Anwachsen kann, wenn es tatsächlich stattfindet, zwei Ursachen haben: 1. die Zunahme der

[1]) NORRISH, Pr. Roy. Soc. (A) **140**, 840, 112. 1933.

Kettenlänge und der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Temperaturzunahme infolge der Reaktionswärme (Wärmemechanismus), oder 2. die Beschleunigung der Reaktion infolge der sich bei grossen Geschwindigkeiten ausbildenden Kettenverzweigungen (Kettenmechanismus)[1]).

Die erste Ursache dürfte nicht ausreichen, was leicht aus der folgenden Berechnung zu ersehen ist. Bekanntlich ist der Temperaturenkoeffizient der photochemischen Reaktion der Verbindung von Wasserstoff mit Chlor gleich 1·12 auf 10° in sauerstoffhaltigen Gemischen und 1·38 für solche, die von Sauerstoffspuren vollkommen frei sind[2]). Vergleichen wir nun die Geschwindigkeiten, die den Intensitäten 21 und 50 entsprechen, so ist leicht zu sehen, dass die Temperaturdifferenz im Maximum 4·4° entspricht. Bei dem Koeffizienten 1·4 auf 10° müssen wir eine 1·16malige Vergrösserung der Geschwindigkeit infolge des Temperaturkoeffizienten und eine 2·5malige Vergrösserung des Maximums infolge der Intensität haben, also im ganzen eine $1·16 \times 2·5 = 2·9$malige Vergrösserung. Tatsächlich haben wir aber eine 3·5malige Zunahme der Geschwindigkeit. Dazu ist es noch notwendig hinzuzufügen, dass unsere Reinigung die Abwesenheit von Sauerstoff nicht gewährleistet und folglich muss die Zunahme der Geschwindigkeit wenig 2 übersteigen. Die zweite Voraussetzung erscheint also als richtiger.

Bei der Reaktion $H + Cl_2 = HCl^* + Cl$ betrug die Energie der schwingenden HCl^*-Molekel, die, wie die Berechnung von W. Kondratiew[3]) gezeigt hat, in sich die gesamte Reaktionsenergie trägt, 43000 kcal. Diese Energie kann erfolglos zerstreut werden infolge des Zusammenstosses mit einer Wasserstoff- oder Chlormolekel. Infolge des spezifischen Charakters der Energieabgabe gibt aber die HCl^*-Molekel ihre Energie nicht bei jedem Zusammenstoss mit der Wasserstoff- oder Chlormolekel ab, und auf diese Weise kann die Konzentration der HCl^*Molekeln mit dem erhöhten energetischen Niveau bei sehr grossen Intensitäten beträchtlich sein, so dass von Zeit zu Zeit die Reaktion $HCl^* + HCl^* + Cl_2 = 2HCl + Cl + Cl + 30000$ kcal stattfinden kann. Infolgedessen können ausser der Grundkette noch zwei neue Ketten auftreten, und auf diese Weise bildet sich eine Ver-

[1]) N. Semenoff, Physikal. Z. d. Sowjetunion **1**, 718. 1932. [2]) Hertel, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 325. 1932. [3]) Freundliche Mitteilung von W. Kondratiew aus der noch nicht veröffentlichten Arbeit.

zweigung der Kette aus, deren Wahrscheinlichkeit dem Quadrat der Reaktionsgeschwindigkeit proportional ist. Dann erhalten wir anstatt der Gleichung

$$\tau \frac{dw}{dt} = n_0 + (\delta - \beta) w \text{ [1]} \tag{4}$$

$$\tau \frac{dw}{dt} = n_0 - \beta w + \delta w^2 , \tag{5}$$

was für die eingestellte Geschwindigkeit $\frac{dw}{dt} = 0$

$$w = \frac{\beta - \sqrt{\beta^2 - 4\,\delta\, n_0}}{2\,\delta} \tag{6}$$

ergibt. Hier muss man das Vorzeichen Minus nehmen. In der Tat erhalten wir bei $\delta \to 0$

$$w = \frac{\beta}{2\delta} \pm \frac{\beta}{2\delta}\left(1 - \frac{2\delta n_0}{\beta^2}\right) = \frac{\beta \pm \beta}{2\delta} \mp \frac{n_0}{\beta} .$$

Die Lösung mit Plus ergibt $w = \infty$, was sinnlos erscheint. Bei der Berechnung mit Minus erhalten wir $w = \frac{n_0}{\beta}$, wie es auch zu erwarten war. Bei kleinen δ haben wir

$$w = \frac{\beta}{2\delta} - \frac{\beta}{2\delta}\left(1 - \frac{2\delta n_0}{\beta^2} - \frac{\delta^2 n_0^2}{2\beta^4}\right) = \frac{n_0}{\beta} + \frac{\delta n_0^2}{4\beta^3} . \tag{7}$$

Insofern n_0 der Intensität I proportional ist, wird sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Formel

$$w = a I + b I^2 \tag{8}$$

ausdrücken, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit wird schneller als nach dem Gesetz der geraden Proportionalität der Lichtintensität zunehmen.

Im Falle wenn $4\delta n_0 > \beta^2$ wird, wird die Reaktionsgeschwindigkeit w eine imaginäre sein, was die tatsächliche Unmöglichkeit einer stationären Reaktion bedeutet. In der Tat werden wir dabei eine kontinuierliche Selbstbeschleunigung der Reaktion in der Zeit haben, d. h. eine Explosion vom Kettencharakter.

Alle diese Überlegungen beanspruchen keine volle Sicherheit insofern, als die Angaben noch so dürftig und nicht ganz zuverlässig sind. In der nächsten Zeit beabsichtigen wir Versuche anzustellen, die die Möglichkeit geben werden, diese Fragen vollkommen aufzuklären. Speziell bietet die Bestimmung der Kettenlänge ein grosses

[1]) N. Semenoff, Physikal. Z. d. Sowjetunion 1, 546. 1932.

Interesse dar. Wir beabsichtigen dieselbe beim Vergleich des DRAPER-Effektes mit dem von BUDE bei reinem Chlor und unter denselben Beleuchtungen durchzuführen.

Die vorliegende Arbeit ist im Leningrader Institut für chemische Physik durchgeführt worden und wird im Transkaukasischen Institut der angewandten Chemie in Tiflis fortgesetzt werden. Zum Schlusse halte ich es für meine angenehme Pflicht, Prof. N. SEMENOW für das vorgeschlagene Thema sowie für eine Reihe wertvoller Hinweise meinen innigsten Dank auszusprechen. Ebenfalls spreche ich A. A. KOWALSKY für die Hilfe an der Arbeit meinen Dank aus.

Leningrad, Institut für Chemische Physik.

Mai 1933.

Über eine Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeit von Gasreaktionen des atomaren Wasserstoffes[1]).

Von

E. Cremer, J. Curry und M. Polanyi.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 8. 33.)

Die Methode arbeitet nach folgendem Prinzip: In einen Reaktionsraum, in dem sich ein von H-Atomen angreifbares Gas befindet, wird durch eine Düse ein mit H-Atomen beladener Gasstrom eingeführt und im stationären Zustand die Anzahl (N) der H-Atome im Reaktionsraum gemessen. Aus dieser Anzahl berechnet sich, unter Berücksichtigung der Zahl (n) der pro Sekunde in den Reaktionsraum eintretenden H-Atome und der Konzentration (c) des angreifbaren Gases —, die Geschwindigkeitskonstante zu $k = \frac{n}{Nc}$. N wird aus der Umwandlung des beigemengten Parawasserstoffs bestimmt.

Es wurden eine Reihe einfacher Halogenalkyle geprüft. Zwar ist es uns nicht gelungen, bestimmte Zahlenwerte zu erhalten, sondern nur untere bzw. obere Grenzen der Aktivierungswärme, doch zeigen die Versuche bereits, dass die Methode prinzipiell brauchbar ist.

Die Aktivierungswärme der Reaktionen von H-Atomen mit Halogenalkylen scheint nicht sehr verschieden zu sein von den Aktivierungswärmen von Na-Atomen für dieselben Reaktionen.

1. Prinzip einer Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Man kann die Geschwindigkeit der Reaktion eines Gases A mit einem Gase B nach folgendem Prinzip bestimmen[2]):

Das Gas A wird mittels einer Düse in einen Reaktionsraum eingeführt, wo es sich mit dem Gase B vermischt. Der Partialdruck von B wird auf einer Höhe gehalten, die ausreicht, um das Gas A zu verzehren, bevor es die Wand des Reaktionsgefässes erreicht. Die

[1]) Die vorliegende Arbeit trägt trotz ihrer Ausführlichkeit den Charakter einer vorläufigen Mitteilung. Wir glauben, dass sie den Nachweis dafür erbringt, dass der hier beschrittene Weg gangbar ist. Da der Abschluss der Arbeitsperiode, die zu diesem Ergebnis geführt hat, mit der Notwendigkeit einer Unterbrechung der Experimente zusammenfällt, haben wir uns zur Veröffentlichung des bisher Erreichten entschlossen. [2]) In der etwa gleichzeitig in dieser Zeitschrift erscheinenden Arbeit von L. Frommer und M. Polanyi wird dieser Gedankengang ebenfalls ausgeführt.

Anzahl der Atome (oder Moleküle) von A, die man in das Reaktionsgefäss pro Sekunde einführt, sei n. Die Konzentration von B, von der wir annehmen wollen, dass sie im ganzen Reaktionsraum gleichmässig ist, sei c. Dann wird die Umsetzung von A mit B in jedem Raumelement gegeben sein durch

$$k c c' d v,$$

wenn k die Geschwindigkeitskonstante und c' die Konzentration von A an der betreffenden Stelle ist. Die gesamte Umsetzung von A im Reaktionsraum beträgt

$$k c \int c' d v,$$

erstreckt über den ganzen Reaktionsraum. Auf die Grösse dieses Raumes kommt es dabei nicht an, wofern nur unsere Forderung erfüllt ist, dass der Stoff A überwiegend im Gasraum abreagiert. Das Integral $\int c' d v$ gibt (in entsprechenden Einheiten gemessen) die Anzahl N der Atome von A im Reaktionsraum an. Im stationären Zustande muss

$$n = k c N \tag{1}$$

sein.

Es ist also die Geschwindigkeitskonstante k zu berechnen, wenn man n und c kennt und zugleich die im stationären Zustand vorhandene Anzahl N der Moleküle von A im Reaktionsraum zu bestimmen vermag.

Man kann die Methode so auffassen, dass die Lebensdauer der Molekeln von A im Reaktionsgemisch als Quotient von N durch n bestimmt wird, und dass aus der Lebensdauer (L) bei bekannter Konzentration (c) des Reaktionspartners B sich die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zu

$$k = \frac{1}{L \cdot c} \tag{2}$$

ergibt.

2. Anwendung auf den atomaren Wasserstoff.

Wir haben versucht, auf dieses Prinzip eine Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Gasreaktionen von Wasserstoffatomen zu gründen. Zur Messung der in einem Gasgemisch vorhandenen Anzahl von H-Atomen haben wir dabei die Methode benutzt, die von P. Harteck und K. A. Geib[1]) bei ihrer Untersuchung der Chlorknallgasreaktion angewendet worden ist. Sie beruht auf der Wirkung der H-Atome auf beigemischten Parawasserstoff, den diese

[1]) P. Harteck und K. H. Geib, Z. physikal. Ch. (B) 15, 116. 1931.

in gewöhnlichen Wasserstoff umwandeln. Verfolgt man die Umwandlung beigemischten Parawasserstoffes während der Zeit t, so gilt

$$p_H = \frac{1}{tk'} \log \text{nat} \frac{H^p_{2(t=0)}}{H^p_{2(t)}}, \qquad (3)$$

wo p_H der Partialdruck der Wasserstoffatome ist, $H^p_{2(t=0)}$ bzw. $H^p_{2(t)}$ Anfangs- bzw. Endkonzentration des Parawasserstoffes und k' die von P. Harteck und K. H. Geib[1]) genauer bestimmte Konstante der zunächst von A. Farkas gemessenen Umsetzung[2]) $H + H^p_2 \rightarrow H_2 + H$ bedeutet.

Für unsere Zwecke ist dieses Prinzip, wie wir später zeigen, etwas anders zu formulieren, damit sich bei ungleichförmigem p_H direkt die Zahl N ergibt.

Die photochemischen Versuche von Harteck und Geib[3]), in denen sie die Lebensdauer der aus NH_3, HBr und H_2O abgespaltenen H-Atome gemessen haben, enthalten bereits eine reaktionskinetische Anwendung ihrer Arbeitsweise in der Richtung, die wir hier verfolgen.

Beim Entwurf der Apparatur sind wir zunächst dem Vorgehen von P. Harteck und K. H. Geib[4]) gefolgt, das sie zur Messung der Reaktion von H-Atomen mit Parawasserstoff verwendet haben. Doch zeigte sich bald, dass in unserem Fall eine Reihe neuer Forderungen zu erfüllen sind, die wesentliche Abänderungen und Zusätze notwendig machen.

3. Apparatur.

Die Wasserstoffatome werden in einem Entladungsrohr bei einem Wasserstoffdruck von etwa 0·5 mm erzeugt, aus dem sie durch eine Kapillare F von 1 cm Länge und 1 mm Durchmesser in das Zuführungsrohr G diffundieren (siehe Fig. 1 und 2). In dem senkrecht in die Höhe gehenden Zuführungsrohr fliesst ein Strom von Wasserdampf, der als inertes[5]) Trägergas die Wasserstoffatome mitnimmt und durch die Düse N in das Reaktionsrohr R befördert. Der Wasserdampfstrom kommt aus dem Wasserbehälter P und wird durch die geeichte Kapillare K_1 mit Hilfe eines Ventiles V_1 und eines Ölmanometers M_5 zunächst roh auf die gewünschte Stärke eingestellt und dann (unter Kontrolle der Ölmanometer M_2 und M_4) so reguliert, dass der Wasser-

---

[1]) P. Harteck und K. H. Geib, Z. physikal. Ch. Bodenstein-Festband, 849. 1931. [2]) A. Farkas, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 419. 1930. [3]) P. Harteck und K. H. Geib, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 116. 1931. [4]) P. Harteck und K. H. Geib, Bodenstein-Festband, loc. cit. [5]) Vgl. E. Boehm und K. F. Bonhoeffer, Z. physikal. Ch. **119**, 386. 1926.

dampfdruck im Zuführungsrohr an der Stelle, wo die Kapillare F einmündet, gleich dem Wasserstoffdruck im Entladungsrohr ist. Die an den Ölmanometern eingestellten Drucke werden bis auf etwa $\pm 0{\cdot}01$ mm Hg konstant gehalten. Das Entladungsrohr ist von einem Wasserstoffstrom (von etwa $7 \cdot 10^{-6}$ Mol/sec) durchflossen. Er tritt aus einer Bombe elektrolytischen Wasserstoffes durch einen glühenden Platinasbestofen und (indem man ihn über verdünnte KOH streichen lässt) mit etwa 2% Wasserdampf beladen an der Stelle s in den in der Fig. 1 dargestellten Teil der Apparatur ein und wird mit Hilfe des Ventils V_2 sowie des Ölmanometers M_1 und der Kapillare K_2 auf die gewünschte Stärke eingestellt. Der Abzug des Wasserstoffes nach der Pumpe erfolgt durch ein mit Öl beschicktes regulierbares Flüssigkeitsventil (T). Die Diffusionskapillare ist an das Entladungsrohr E angeschmolzen und in eine Abzweigung des Zuführungsrohres G mit Picein eingekittet (Fig. 2). Um die Rekombination der H-Atome an der Wand möglichst herabzudrücken, wurden die Diffusionskapillare, die Piceinstelle und das Zuführungsrohr G von Zeit zu Zeit mit Phosphorsäure benetzt. Die Einführung der Säure geschah durch den Schliff S.

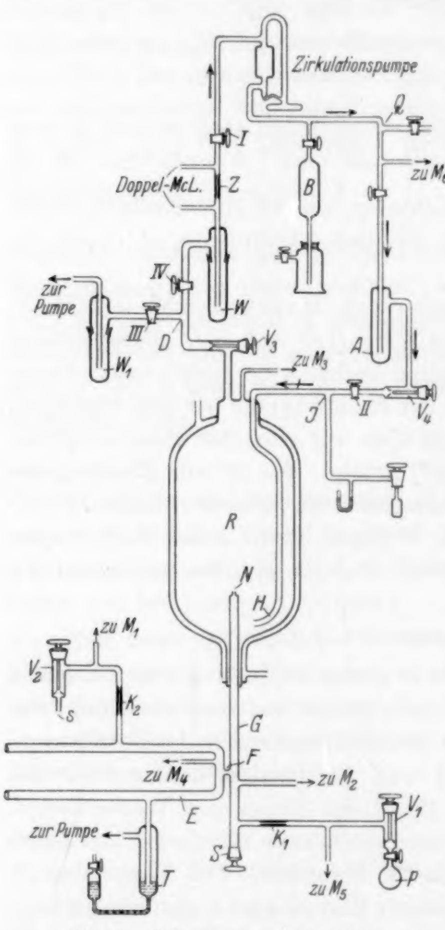


Fig. 1. Schema der Apparatur.

An seinem in das Reaktionsgefäss hineinragenden oberen Ende trägt das Zuführungsrohr G ein 5 mm langes und 4 mm weites Mündungsstück: die Düse N. Bei diesen Abmessungen von Zuführungs-

rohr und Düse genügt ein Druckabfall von 0·1 mm zwischen Einmündungsstelle der Kapillare F und dem Innern des Reaktionsgefässes R, um etwa $1{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$ Mol/sec Wasserdampf durchzutreiben. Bei dieser Strömungsgeschwindigkeit werden die aus F kommenden H-Atome in $^1/_{20}$ sec in das Reaktionsrohr gebracht und es wird zugleich in der Düsenmündung eine lineare Geschwindigkeit von nahezu 100 m/sec aufrecht erhalten, so dass eine Rückdiffusion des Reaktionspartners der H-Atome aus dem Reaktionsgefäss in das Innere der Düse praktisch vollständig hintangehalten wird.

Form und Abmessungen des Reaktionsgefässes sind aus Fig. 1 und 2 ohne weiteres zu erkennen. Die Doppelwand wurde benutzt, um das Gefäss mit dem Dampf unter vermindertem Druck siedenden Quecksilbers zu beheizen. Die Dampfheizung wurde durch eine (in den Figuren nicht gezeichnete) elektrische Heizung unterstützt. Diese Anordnung erlaubt die Temperatur des Reaktionsgefässes bis zum Siedepunkt des Quecksilbers, also 360° C, zu bringen.

Am oberen Ende hat das Reaktionsgefäss eine weite Öffnung, durch die drei Leitungen führen:

1. Die Leitung zum Ölmanometer M_5.

2. Die Zuführungsleitung für den Parawasserstoff und das Gas, das sich mit den H-Atomen umsetzen soll[1]) (Rohr H der Zeichnung).

3. Die Ableitung der Gase zum Kondensationsgefäss W (bzw. W_1).

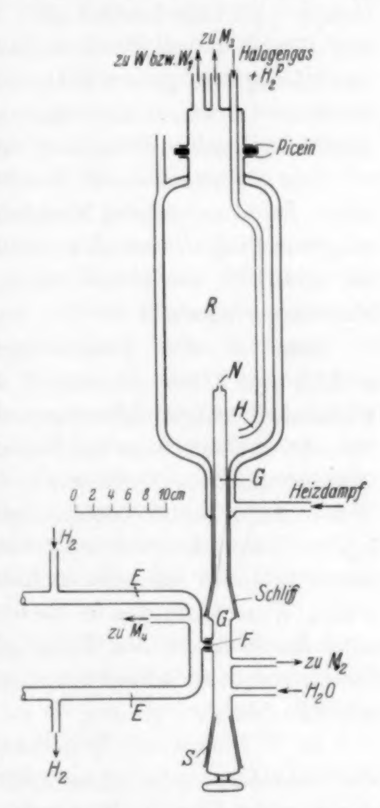


Fig. 2. Genaueres Schema des wichtigsten Teiles der Apparatur.

Es bedeuten E das Entladungsrohr, G das Zuführungsrohr, R das Reaktionsrohr. Man sieht, dass die Kapillare F in ein Ansatzrohr des Zuführungsrohres G eingekittet ist. Von G aus wird der Spalt zwischen der Kapillare und dem Ansatzrohr, in dem sie steckt, mit Phosphorsäure gefüllt, so dass die H-Atome an das Picein nicht herankommen.

[1]) In der Folge „Halogengas" oder „Halogen" genannt.

Die Verbindung zu diesen drei Röhren ist mit Hilfe einer Glaskappe und eines Metallringes auf die in Fig. 2 ersichtliche Weise hergestellt.

Wie man aus Fig. 1 sieht, wird der Parawasserstoff, der durch das Rohr H in das Reaktionsgefäss fliesst, durch eine Quecksilberpumpe („Zirkulationspumpe") im Kreis herumgeführt. Indem man auf diese Art den gleichen Parawasserstoff immer wieder durch das Reaktionsgefäss gehen lässt, kann man auch in solchen Fällen eine messbare Umwandlung erzielen, in denen ein einziger Durchfluss keine merkliche Umwandlung bewirkt.

Der Parawasserstoff, der (aus einem in der Figur nicht gezeichneten Behälter) in den Kreislauf eingebracht wurde, nimmt in Richtung der Pfeile fliessend aus dem Seitenrohr J den Halogenstrom auf, der mit Hilfe von Metallventil, Quecksilbermanometer und geeichter Kapillare eingestellt wird.

Der aus dem Reaktionsgefäss austretende Wasserdampfstrom enthält also 1. Parawasserstoff und den durch Umwandlung von Parawasserstoff entstandenen gewöhnlichen Wasserstoff; 2. den unverbrauchten Überschuss an Halogengas; 3. die Reaktionsprodukte der Umsetzung der H-Atome mit dem Halogengas; 4. gewöhnlichen Wasserstoff, der in Begleitung der H-Atome durch die Kapillare F in den Wasserdampfstrom gelangt war. Der so beladene Strom wird durch die (in W erfolgende) Kondensation des im Überschuss befindlichen Wasserdampfes in Richtung nach W zu getrieben; der Fluss wird durch das Ventil V_3 so geregelt, dass im Reaktionsgefäss ein Druck von etwa 4 bis 6 mm Öl, der an M_5 kontrolliert wird, aufrecht erhalten bleibt.

In W frieren mit dem Wasserdampf auch das „Halogengas" und die Reaktionsprodukte aus; der Parawasserstoff wird zusammen mit dem aus der Umwandlung entstandenen und aus dem Entladungsrohr zugeflossenen gewöhnlichen Wasserstoff von der Pumpe weitergezogen und entlang der Pfeile wieder zur Einmündungsstelle des Zuführungsrohres J des Halogengases und von dort weiter im Kreise herumgetrieben. Die Zirkulationsgeschwindigkeit wird in der üblichen Weise durch Strömungskapillare und Doppel-Mac Leod bei Z gemessen. Zur Konstanthaltung der Zirkulationsgeschwindigkeit muss die Strömung während des Versuches wiederholt mit Hilfe des Ventils V_4 nachreguliert werden. Das Ausfriergefäss A steckt in flüssiger Luft, damit man in das gegebene Volumen eine möglichst grosse Menge Gas hineinpumpen kann.

Das Ölmanometer M_6 dient dazu, um zu Beginn des Versuches die eingeführte Parawasserstoffmenge abzumessen und um zum Schluss festzustellen, wieviel Wasserstoff aus dem Entladungsrohr hinzugekommen ist. Als Bezugsvolumen dient dabei der auf Zimmertemperatur gebrachte Apparaturraum vom Hahn I bis zum Hahn II.

Nach dem Versuch wird der Wasserstoff mit Hilfe der Zirkulationspumpe durch entsprechende Stellung der Hähne und einer nicht eingezeichneten Leitung, die vor II abzweigt und hinter I einmündet, möglichst vollständig in das Gefäss B getrieben, dieses dann mit Quecksilber angefüllt und der Wasserstoff durch die Abzweigung Q in das Gefäss zur Messung der Wärmeleitfähigkeit gedrängt.

Die Abzweigung bei D führt über das Ausfriergefäss W_1 zur Evakuierungspumpe. Die Glasleitung, die von D bis W führt, hat etwas geringeren Strömungswiderstand als die Leitung zwischen D und W_1. Die Verhältnisse sind so gewählt, dass beim Schliessen des Hahnes III und Öffnen der Hähne I, II und IV die Druckzunahme, die durch das Einströmen des Parawasserstoffes bedingt ist, gerade durch die Verringerung des Widerstandes in der Ableitung zum Ausfriergefäss kompensiert wird. Daher kann man im Vorbereitungsstadium, während man die Versuchsbedingungen einstellt, den Wasserdampfstrom nach W_1 leiten, um ihn dann zu Versuchsbeginn nach W umzulenken, ohne dass sich bei diesem Wechsel die Strömungsbedingungen ändern.

Das zur Messung der Wärmeleitfähigkeit verwendete Gefäss war im wesentlichen dem von Bonhoeffer und Harteck[1]) beschriebenen nachgebildet. Die Messung erfolgte bei 50 mm *Hg* in einem Bad von abgestandener flüssiger Luft.

Da uns als Messgerät nur ein Kompensationsapparat (nach Raps) zur Verfügung stand, haben wir an Stelle des Widerstandes W_D des etwa 7 μ starken Platindrahtes D im Messgefäss den Spannungsabfall (X) an einem dem eigentlichen Messdraht vorgeschalteten (etwa zehnmal kleineren) Widerstand W gemessen.

Wenn E_D den Spannungsabfall im Messdraht bedeutet, J die Stärke des durch den Draht fliessenden Stromes (etwa 0·05 A) und ΔT die Temperaturdifferenz zwischen Messdraht und Wand, dann ist die Wärmeleitfähigkeit

$$K = \text{const} \cdot \frac{E_D \cdot J}{\Delta T} \cdot$$

[1]) K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, Z. physikal. Ch. (B) 4, 113. 1929.

Unter Annahme einer linearen Temperaturabhängigkeit des Widerstandes ist

$$\Delta T = W_D - W_W,$$

wobei W_D den Widerstand des Drahtes D bei der Messtemperatur und W_W den Widerstand von D bei der Temperatur der Wand ($\sim 88°$ abs.) bedeutet. Bezeichnet man mit E die insgesamt angelegte Spannung, so ist

$$E_D = E - X$$

und entsprechend

$$K = \text{const} \cdot \frac{(E-X)\frac{X}{w}}{\frac{(E-X)\cdot w}{X} - W_W}.$$

Unter den gewählten Bedingungen war

$$\Delta K \approx \text{konst} \cdot \Delta X.$$

Im extremen Fall (50 % iger Umsatz) betrug die Abweichung von der Linearität 2 %. Diese Korrektur wurde berücksichtigt.

Der Parawasserstoff wurde nach Bonhoeffer und Harteck mit Kohle bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes hergestellt. Als „100 % ige Umwandlung" bezeichnen wir die Verwandlung dieses Parawasserstoffes in gewöhnlichen Wasserstoff (= 25 % Para-, 75 % Orthowasserstoff).

Bei Berechnung der Umwandlung (α) war zu berücksichtigen, dass während des Versuches aus dem Entladungsrohr auch gewöhnlicher Wasserstoff in das System gelangt.

Ist K_p die Wärmeleitfähigkeit von Parawasserstoff, K_g die von gewöhnlichem Wasserstoff, K die des Wasserstoffes zu Ende des Versuches, ferner m_0 die Parawasserstoffmenge zu Anfang des Versuches und m die Menge des gewöhnlichen Wasserstoffes, die während des Versuches aus dem Entladungsrohr hinzugekommen ist, dann ist die Umwandlung vom Parawasserstoff, ausgedrückt in Prozenten:

$$\alpha = 100\left[\frac{K_p - K}{K_p - K_g}\left(1 + \frac{m}{m_0}\right) - \frac{m}{m_0}\right]. \tag{4}$$

Die Formel liess sich in Versuchen, die ohne Entladung ausgeführt wurden, oder in denen aus anderen Gründen ein $\alpha = 0$ zu erwarten war, gut erfüllen. Wir schätzen die Genauigkeit der Bestimmung von α im Mittel auf ± 2 %.

4. Versuchsführung.

Vor Beginn des Versuches füllt man den zwischen den Hähnen I und II gelegenen Teil der Apparatur mit Parawasserstoff von etwa 40 mm Öl. Nach erfolgter Druckmessung wird die Zirkulationspumpe in Betrieb gesetzt. Dann werden Wasserstoff-, Wasserdampf- und Halogengasstrom in der oben beschriebenen Weise eingestellt und bis zum eigentlichen Versuchsbeginn nach dem Ausfriergefäss W_1 geleitet. Gleichzeitig wird die Entladung eingeschaltet.

Der Versuch beginnt, indem man den Zugang zu W_1 (Hahn III) absperrt und den Zugang zu W (Hahn IV) öffnet, wobei zugleich die Hähne I und II geöffnet werden.

Während des Versuches dreht man das Ventil V_4 nach und nach immer weiter zu, so dass der Druck im Reaktionsgefäss (bzw. im Zuführungsrohr) konstant bleibt. Die Ölmanometer M_1, M_2, M_3, M_4, M_5 stehen sämtlich in einer Reihe nebeneinander, so dass man den Stand dieser fünf Instrumente gleichzeitig verfolgen und die Drucke entsprechend nachregeln kann.

Die Zirkulationsgeschwindigkeit wird während des Versuches alle 3 bis 4 Minuten am Doppel-MacLeod gemessen.

Der Versuch wird abgeschlossen, indem man Hahn II schliesst und etwa 5 Sekunden später den Strom bei D umstellt. Wie schon erwähnt, wird die Menge des am Schluss des Versuches angesammelten Wasserstoffes in den Raum zwischen Hahn I und II gemessen (etwa 120 bis 130 mm Öl) und sodann seine Wärmeleitfähigkeit bestimmt.

5. Auswertung.

Um zur gesuchten Geschwindigkeitskonstante zu gelangen, müssen wir zuerst aus den Versuchsdaten berechnen: 1. die Zahl n der H-Atome, die pro Zeiteinheit in das Reaktionsgefäss eintreten, 2. die Konzentration des Halogengases im Reaktionsgefäss, 3. die Zahl N der H-Atome beim stationären Zustand im Reaktionsgefäss.

n lässt sich leicht aus der quantitativen Bestimmung der Reaktionsprodukte (im Falle des CCl_4: Titration des Halogenwasserstoffes) ermitteln, wovon in der Folge noch die Rede sein wird. Den Partialdruck des Halogengases stellt man auf die oben angegebene Weise durch Regulierung des Zustromes und der Zirkulation ein. Die Hauptaufgabe ist die Bestimmung der Zahl N.

Zunächst sei auf den für unseren Fall wesentlichen Umstand hingewiesen, dass man aus der Parawasserstoffumwandlung die

Anzahl N der im stationären Zustand anwesenden H-Atome auch dann ermittelt werden kann, wenn die Verteilung der H-Atome im Reaktionsraum ungleichförmig und unbekannt ist. Für jedes Elementarvolumen gilt die Reaktionsgleichung

$$\frac{d(H_2^p)}{dt} = -k^*(H_2^p)(H), \tag{5}$$

worin k^* die von A. Farkas sowie K. H. Geib und P. Harteck bestimmte Geschwindigkeitskonstante ist. Diese Gleichung ergibt nach Integration über den ganzen Raum, in dem die H-Atome verteilt sind:

$$\int \frac{d(H_2^p)}{dt}\,dv = -k^*(H_2^p)\int (H)\,dv \tag{6}$$

$$\frac{d[H_2^p]}{dt} = -k^*(H_2^p)N, \tag{7}$$

worin das in eckige Klammer gesetzte Symbol die gesamte im Raum befindliche Menge von H_2^p bedeutet.

Die Integration wollen wir gleich unter Berücksichtigung des aus dem Entladungsrohr kommenden Wasserstoffstromes durchführen. Ist $(H_2^p)_0$ die Anfangskonzentration des 100%igen Parawasserstoffes im Reaktionsgefäss und wird im Laufe des Versuches (während die Parawasserstoffkonzentration abfällt) die gesamte Wasserstoffkonzentration im Reaktionsgefäss dauernd auf diesem Wert gehalten, so berechnet sich die jeweilige Parawasserstoffkonzentration (H_2^p) im Reaktionsgefäss zu

$$(H_2^p) = (H_2^p)_0 \frac{[H_2^p]}{[H_2^p]_0 + st}, \tag{8}$$

wenn $[H_2^p]_0$ die (in der ganzen Apparatur vorhandene) Ausgangsmenge des Parawasserstoffes und s die in der Zeiteinheit aus dem Entladungsrohr zufliessende Wasserstoffmenge bedeutet. Durch Einsetzen in (7) und Integrieren ergibt sich

$$\ln\frac{[H_2^p]_0}{[H_2^p]} = \frac{k^* N (H_2^p)_0}{s} \ln\left(1 + \frac{st}{[H_2^p]_0}\right). \tag{9}$$

Indem man also nach Ablauf der Versuchsdauer t aus der Wärmeleitfähigkeit die Parawasserstoffmenge $[H_2^p]$ bestimmt [siehe oben Gleichung (4)], kann man nach dieser Gleichung N berechnen. Für k^* verwendeten wir dabei den von K. H. Geib und P. Harteck stammenden Wert, der auf unsere Einheiten umgerechnet $2{\cdot}1 \cdot 10^{12} \sqrt{T} e^{-\frac{7200}{RT}}$ $\mathrm{cm^3\,mol^{-1}\,sec^{-1}}$ beträgt.

Die gesuchte Geschwindigkeitskonstante ergibt sich nun [gemäss Gleichung (1)] zu

$$k = \frac{n}{N\,(\overline{Hl})}, \tag{10}$$

wo (Hl) die Konzentration des Halogengases im Reaktionsgefäss bedeutet.

Zur Berechnung der Aktivierungswärme kann man unter Annahme eines gewöhnlichen Stossquerschnittes

$$k = 10^{14} \cdot e^{-\frac{q}{RT}}$$

setzen.

6. Anwendungsbereich.

Die Methode kann man als eine Messung der Hemmung der Reaktion zwischen atomarem Wasserstoff und Parawasserstoff infolge des beigemengten Reaktionspartners auffassen. Daher ist das Ausmass ihres Anwendungsgebietes vor allem durch die Grösse der Umsetzung gegeben, die ohne Beimengung erfolgt. Diese Grösse kann nicht durch Verlängerung des Versuches unbegrenzt gesteigert werden, weil die zufliessenden Wasserstoffatome und noch mehr der mit ihnen zusammen eintretende molekulare Wasserstoff eine fortschreitende Verdünnung des Parawasserstoffes mit gewöhnlichem Wasserstoff bedingt. Die Verdünnung verursacht eine Änderung des Leitvermögens in demselben Sinne wie die Umwandlung, so dass letztere prozentual immer mehr zurücktritt. Praktisch muss man so arbeiten, dass eine Umwandlung von 50% von nicht mehr als einer Verdünnung auf das Dreifache begleitet wird.

Begünstigt wird der Effekt der Umwandlung gegenüber dem der Verdünnung 1. durch möglichst hohe H-Atomkonzentration des in den Reaktionsraum eintretenden Wasserstoffes, 2. durch möglichst lange Diffusionszeit von der Düsenmündung bis an die Wand des Reaktionsgefässes, also möglichst hoher Druck bei möglichst grossen Abmessungen des Reaktionsgefässes, 3. durch Erhöhung der Temperatur des Reaktionsraumes.

Der durch die Düse eintretende Wasserstoffstrom enthielt bei unseren Versuchen bis zu 50% H-Atome. Da im Entladungsrohr der Druck nicht über 0·5 mm hinaufgesetzt werden kann, waren wir auch im Reaktionsraum an diese obere Druckgrenze gebunden. Auch das Gefäss kann nicht leicht wesentlich grösser gewählt werden. Unter diesen Umständen war die niedrigste Temperatur, bei der wir gut arbeiten konnten, 190° C.

Diese Temperatur ergibt sich auf folgende Weise: Die Düsenmündung, durch die die Wasserstoffatome in den Reaktionsraum eintreten, befindet sich in einem Abstand von 6 cm von der Wand.

Da die Wasserstoffatome nur zu geringem Teil an die der Düse zunächst gelegenen Teile der Wand auftreffen, so muss man im allgemeinen einen etwas längeren Diffusionsweg (l) bis zur Wand annehmen. Setzen wir diesen schätzungsweise gleich 7 cm, dann ist die Diffusionszeit τ bis zur Erreichung der Wand

$$\tau = \frac{l^2}{2D} \sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ sec}$$

(Diffusionskonstante D zu 5000 angenommen).

Wenn alle Atome beim ersten Auftreffen auf die Wand verbraucht würden, so wäre τ die mittlere Lebensdauer der H-Atome im Reaktionsgefäss und

$$N = n\tau,$$

wobei n die pro Sekunde eingeführten Mole H bedeutet.

Unter Benutzung der Formel (9) und Einsetzen der aus Tabelle 1 ersichtlichen Werte ergibt sich daraus

$$\alpha = 15.$$

Dies ist eine noch gut nachweisbare Grösse, wovon auch noch der 7·5. Teil, also $\alpha = 2$, von 0 unterschieden werden kann. Daher kann bei 190° C ein Stoff, der lediglich an der Wand mit dem Wasserstoff reagiert, die Umwandlung des Parawasserstoffes nicht unter die Grenze der Nachweisbarkeit herabdrücken.

Der anwendbare Halogenpartialdruck p ist nach oben begrenzt durch die Forderung, dass praktisch nicht mehr als ein Viertel bis ein Drittel des Gesamtdruckes im Reaktionsrohr auf das Halogen entfallen kann, und nach unten durch die Forderung, dass der Partialdruck des Halogens jedenfalls noch gross sein muss gegen den Partialdruck der H-Atome an der Düse. Daraus folgt

$$0{\cdot}15 \text{ mm } Hg > p > 0{\cdot}01 \text{ mm } Hg.$$

Als extreme Fälle des Messbereiches ergeben sich demnach bei 190° C:

$$\alpha = 2\,\% \text{ und } p = 0{\cdot}01 \text{ mm}$$

und

$$\alpha = 15\,\% \text{ und } p = 0{\cdot}15 \text{ mm}.$$

Im ersten Fall ergibt sich $q = 2800$ cal; im zweiten Fall ergibt sich $q = 7200$ cal.

Reaktionen, die eine Aktivierungswärme kleiner als 2800 cal und grösser als 7400 cal haben, sind bei 190° C zur Messung durch unsere Methode „zu schnell“ bzw. „zu langsam“. Bei solchen lässt sich dann nur 2800 cal als unterer bzw. 7200 cal als oberer Grenzwert der Akti-

vierungswärme angeben. Wir haben nicht bei allen untersuchten Substanzen den Halogendruck in den hier angenommenen Grenzen variiert, also nicht das ganze mögliche Intervall abgetastet. Ohne Variation des Halogendruckes liegen die Grenzen natürlich entsprechend enger. Für einen Druck von etwa 0·07 mm liegen sie z. B. zwischen 4700 und 6600 cal.

Wesentlich erhöht wird der Anwendungsbereich der Methode, wenn man zu höheren Temperaturen übergeht. Setzt man als obere Grenze der Temperaturerhöhung den Siedepunkt des Quecksilbers, 360° C (bis zu dem wir bei anorganischen Verbindungen tatsächlich vordringen konnten[1])), so hat man als äussersten Fall, unter Zugrundelegung von $D = 8750$:

$$\tau = 2{\cdot}8 \cdot 10^{-3}.$$

Entsprechend ist bei extrem schnell verlaufender Wandreaktion

$$\alpha = 45\,\%,$$

wovon noch der 22. Teil messbar wäre. Zieht man nun wieder den oben angegebenen Variationsbereich in Betracht, so ergibt sich, dass bei 360° C Reaktionen messbar sind, deren Aktivierungswärmen zwischen 1100 und 10000 cal liegen.

Eine weitere Ausdehnung des Messbereiches kann erreicht werden, indem die untere Grenze des zulässigen Halogenpartialdruckes dadurch herabgedrückt wird, dass man weniger H-Atome einführt (z. B. durch Anwendung einer engeren Kapillare F). Man würde dann entsprechend weniger Parawasserstoff nehmen und die Umwandlung nach der neuen Methode von A. Farkas[2]), die mit ganz geringen Drucken zu arbeiten erlaubt, bestimmen. Auf diese Weise kann man die untere Grenze des anwendbaren Halogenpartialdruckes 1000 mal verringern und schon bei 190° C die Geschwindigkeit von Reaktionen messen, die bei jedem Stoss verlaufen.

7. Vorläufige Messergebnisse.

Es wurden bisher insgesamt acht Substanzen untersucht: CCl_4, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CH_3Cl, CH_3Br, CH_3J, C_2H_5J und HBr. Bei sieben dieser Substanzen wurde der Parawasserstoffumsatz α bestimmt, und es zeigte sich, dass bei HBr, C_2H_5J, CH_3Br, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und CCl_4 keine Umwandlung nachweisbar war. Alle diese Verbindungen reagieren also schneller als wir es bei unseren Bedingungen messen

[1]) Bei den Halogenalkylen traten bei höheren Temperaturen bei der Abscheidung von Kohlenstoff Störungen auf. [2]) A. Farkas, Z. physikal. Ch. (B) 22, 344. 1933.

Tabelle 1.

Bei allen Versuchen war der Druck vor und hinter der Kapillare F konstant $= 8$ mm Öl (0·53 mm Hg). Der Druck im Reaktionsraum (an M_3 gemessen) schwankte je nach der Menge des zufliessenden Halogengases zwischen 4·0 und 7·0 mm Öl (0·27 bis 0·46 mm Hg). Entsprechend lag der Druck des Wasserdampfes vor der Einströmungskapillare (an M_5 gemessen) bei 190° und den niedrigsten Halogendrucken bei etwa 80 mm Öl (5·3 mm Hg), bei den höchsten Halogendrucken bei 60 mm Öl (4·0 mm Hg), was einer Strömungsgeschwindigkeit des Wasserdampfes von $1·4 \cdot 10^{-3}$ bis $7·8 \cdot 10^{-4}$ Mol/min entspricht. Der Strom des Parawasserstoffes war (mit einer Schwankung von $\pm 20\%$) etwa viermal kleiner, woraus sich eine Parawasserstoffkonzentration $(H_2^p)_0$ im Reaktionsgefäss von $\sim 2·1 \cdot 10^{-9}$ Mol/cm³ ergibt. Die Versuchsdauer (t) der einzelnen Versuche lag stets zwischen 20 und 30 Minuten.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Datum	Reaktionspartner	Halogendruck vor der Strömungskapillare in mm Hg	Temperatur °C	% H im Wasserstoffzustrom	H-Atome Mol/min · 10^6	Halogenwasserstoff Mol/min · 10^6	$H_2 + CH_4$ Mol/min · 10^6	CH_4 Mol/min · 10^6	Umwandlung in %
1	7. IV.	CCl_4	16·5	190	40	8·8	8·8	14	0·08	−2
2	9. III.	CH_2Cl_2	60	190	43	9·6	5·4	15	0·5	−1
3	29. VI.	$CHCl_3$	28	190	40	7·8	3·4	14	0·3	2
4	12. VI.	CH_3Cl	40	190	43	10	2·5	16	0·3	14
5	17. V.	„	28	190	52	12	0·4	16	[0·7]	15
6	31. V.	„	28	223	42	8·5	0·6	17	[1·0]	12
7	9. VI.	„	14	190	51	11	0·2	11	0·03	13
8	13. VI.	„	10	190	50	10	0·4	15	$0·00_4$	19
9	21. VI.	CH_3Br	40	190			3·0	16·5	3·3	5
10	23. VI.	„	28	190	} 40	} 6·5	2·5	15·4	2,8	−1
11	23. VI.	„	14	190			1·3	14·4	1·4	−4
12	14. II.	C_2H_5J	30	190			5·4	11	0·5	±2
13	1. III.	HBr	14	190			—	20	—	−2
14	7. III.	„	13·5	190			—	19	—	0
15	7. III.	„	10	190	} 46	} 9·6	—	11	—	2
16	25. II.	—	0	22			—	—	—	2
17	28. II.	—	0	190			—	—	—	89
18	31. V.	—	0	230	42	8·5	—	—	—	30
19	10. VI.	—	0	190	43	10	—	—	—	30

Bemerkungen zur Tabelle 1.

Zu Spalte 1: Die Angabe der Daten der Versuchstage soll einen Anhaltspunkt geben, in welcher Reihenfolge die Versuche ausgeführt sind und in welchem zeitlichen Abstand die einzelnen Beobachtungen voneinander liegen.

Zu Spalte 3: Hier ist nur der Druck (p) des Halogens vor der Einströmungskapillare in Millimeter Hg angegeben. Die Halogendrucke im Reaktionsgefäss sind etwa dem Quadrat dieser Drucke proportional. Die Kapillare wurde nur für eine Substanz (C_2H_5J) geeicht. Es ergaben sich folgende Werte für die Strömungsgeschwindigkeit (v): $p = 10$, $v = 36 \cdot 10^{-6}$ Mol/min, $p = 30$, $v = 234 \cdot 10^{-6}$ Mol/min.

Es wurde vorläufig darauf verzichtet, die Eichung für jede Substanz durchzuführen, da die Kenntnis der genauen Absolutwerte von v nicht notwendig war. Einen gewissen Anhaltspunkt über die Grösse von v gewährte die Beobachtung der Druckzunahme im Reaktionsgefäss bei Zugabe des Halogens.

Zu Spalte 5 und 6: Der Prozentsatz bzw. die Menge der H-Atome wurde (ausser beim CCl_4) nicht aus den Daten desselben Versuches berechnet, sondern aus den zwischen den Versuchen angestellten Proben: Umsatz mit CCl_4, Änderung der Wasserstoffmenge mit und ohne Zusatz von CCl_4 oder HBr. Die Zusammenfassung mehrerer Versuche durch eine Klammer bedeutet, dass für diese Versuche nur ein Messwert vorhanden ist.

Zu Spalte 9: Die eingeklammerten Werte müssen infolge einer nachträglich festgestellten Undichtigkeit in der Apparatur als zu hoch angenommen werden.

konnten, nur bei CH_3Cl hat α einen erheblichen positiven Wert. Die genaue Prüfung der Abhängigkeit von α vom Partialdruck des Methylchlorids und die Untersuchung der Reaktionsprodukte ergab, dass diese Reaktion entweder knapp an der Grenze oder nicht mehr im Anwendungsbereich der Methode liegt; wir können daher nur aussagen, dass sie zu den „zu langsamen" Reaktionen zu zählen ist.

Zur chemischen Bestimmung der Reaktionsprodukte wurde bei den Kohlenstoffverbindungen untersucht: 1. durch Titration die Menge des gebildeten Halogenwasserstoffes, 2. durch volumetrische Messungen die Menge des gebildeten Wasserstoffes und gebildeten Methans. Letzteres wurde durch Ausfrieren mit flüssigem Wasserstoff vom Wasserstoff abgetrennt und bestimmt.

Tabelle 1 Reihe 1 bis 12 enthält alle Versuche, die vollständig, also einschliesslich des Ausfrierens des Methans mit flüssigem Wasserstoff, durchgeführt sind. Bei den Versuchen 13 bis 15 konnte die Behandlung mit flüssigem Wasserstoff wegfallen, da ja hierbei eine Methanbildung nicht in Frage kam. In den letzten vier Reihen sind Beispiele von Versuchen aufgeführt, die ohne Halogenzusatz gemacht wurden. Bei 190° ist hier der Umsatz α naturgemäss sehr stark von der Beschaffenheit der Wand abhängig, wie die Schwankung zwischen 89 und 30% zeigt.

Ausser den in der Tabelle 1 zusammengestellten Versuchen wurden noch zahlreiche Bestimmungen ausgeführt, bei denen entweder nur die Summe der Gaszufuhr und Gasbildung an der Druckzunahme, oder nur die Entstehung der Halogenwasserstoffsäure durch Titration mit KOH gemessen wurde. Diese Messungen wurden zur Bestimmung der H-Atomkonzentration (Tabelle 1, Spalte 5) und zur Feststellung der Reaktionsprodukte ausgewertet. In den Tabellen 2 und 3 bringen

wir einige Beispiele solcher Messungen, um ein Bild zu geben, in welchen Grenzen die Versuche reproduzierbar sind.

Tabelle 2.

Datum	Reaktionspartner	Halogendruck vor der Strömungskapillare in mm Hg	Temperatur °C	Mit (+) und ohne (—) Entladung	H_2 Mol/min · 10^6	% H aus der Strömungsdifferenz berechnet
8. IV.	—	0	190	—	18·3	
8. IV.	—	0	190	—	18·9	
8. IV.	—	0	190	+	15·7	
8. IV.	CH_2Cl_2	14	190	+	16·7	
8. IV.	CH_2Cl_2	30	190	+	16·2	
8. IV.	CH_2Cl_2	50	190	+	16·8	0%
8. IV.	—	0	190	+	17·2	
8. IV.	CH_2Cl_2	40	190	+	16·5	
24. IV.	—	0	22	+	15·9	
24. IV.	CCl_4	30	22	+	11·7	
24. IV.	CCl_4	45	22	+	11·4	40%
24. IV.	CCl_4	14	22	+	11·7	
24. IV.	CCl_4	9	22	+	12·5	
24. IV.	CCl_4	5·5	22	+	14·2	
24. IV.	—	0	22	+	15·1	
6. III.	—	0	190	—	17·0	
6. III.	—	0	190	+	15·8	
6. III.	HBr	20	190	+	21·1	50%
6. III.	HBr	31	190	+	21·3	
6. III.	HBr	12	190	+	20·9	
6. III.	HBr	8	190	+	19·3	
6. III.	—	0	190	+	15·9	

Tabelle 3.

Datum	Reaktionspartner	Halogendruck vor der Strömungskapillare in mm Hg	Temperatur °C	Halogenwasserstoff Mol/min · 10^6
28. VI.	CCl_4	28	190	10·0
28. VI.	CH_3Br	28	190	2·3
28. VI.	CCl_4	28	190	8·5
29. VI.	$CHCl_3$	28	190	3·4
30. VI.	CCl_4	28	190	7·0
30. VI.	$CHCl_3$	28	190	3·7
1. VII.	CH_3J	28	190	4·0
4. VII.	CH_3J	29	190	5·5
4. VII.	CCl_4	27	190	10·0

Im einzelnen ergibt die Untersuchung der Reaktionsprodukte im Zusammenhang mit der Messung der Parawasserstoffumwandlung folgendes Bild:

***CCl_4*.** Bei Tetrachlorkohlenstoff ist in einer Reihe von Versuchen bei verschiedenen Tetrachlorkohlenstoff-Partialdrucken und verschiedenen Drucken die Menge der entstehenden Salzsäure bestimmt

worden. Unter der Annahme, dass jedes H-Atom unter Bildung von HCl verschwindet, liess sich aus den Titrationsergebnissen eine H-Atomkonzentration von 40 bis 50% errechnen.

Es ist als ein für die Brauchbarkeit der Methode günstiger Befund zu verzeichnen, dass die H-Atommengen innerhalb dieser Grenzen recht konstant bleiben. Wenn in einzelnen Versuchen ein erheblicher Abfall der H-Atomkonzentration festgestellt wurde, so liess sich zeigen, dass dies an einer Verunreinigung des Zuführungsrohres lag. Durch Reinigung desselben, bzw. Ausschmieren mit Phosphorsäure, liess sich stets der normale Wert wieder erreichen.

Besonders wurde in einer Reihe von Versuchen gemessen, wie sich die Wasserstoffmenge, die aus dem Reaktionsgefäss austrat, bei Zugabe von CCl_4 änderte. Wenn nämlich die H-Atome mit CCl_4 zu HCl abreagieren, welches ausgefroren wird, so ist die Zunahme der Gasmenge entsprechend kleiner, als wenn bei Abwesenheit von Halogengas die Wasserstoffatome zu Molekülen rekombinieren. Vergleicht man die entsprechenden Werte der Tabelle 2 mit denen der Tabellen 1 und 3, so erkennt man, dass die aus der Änderung der Gasmenge bestimmte H-Atomkonzentration mit der Menge des gebildeten HCl befriedigend übereinstimmt.

In dem einen Fall, in dem die Umwandlung von Parawasserstoff geprüft wurde, ist die ausgefrorene Methanmenge zu 0·5% des eingeführten Wasserstoffes bestimmt worden. Auch in anderen Fällen war, nach der Wärmeleitfähigkeit des nicht mit flüssigem Wasserstoff gereinigten Gases zu urteilen, die Methanmenge etwa gleich gross.

Die Entstehung des Methans im Gasraum scheint nicht möglich, es muss daher eine Wandreaktion mitwirken, die vermutlich am Düsenrand abläuft. Der Menge nach macht diese sehr wenig aus: Die im Methan gefundene Wasserstoffmenge beträgt rund 2% der zu Chlorwasserstoff umgesetzten Menge.

Die Reaktion zwischen H-Atomen und CCl_4 dürfte hiernach als Gasreaktion nach dem Schema

$$CCl_4 + H = HCl + CCl_3$$

mit einer Aktivierungswärme, die kleiner als 3300 cal ist, verlaufen. Die Reaktionsweise nach der Richtung

$$CCl_4 + H = HCCl_3 + Cl$$

kann höchstens einen kleinen Bruchteil (weniger als $^1/_{20}$) der Gesamtreaktion ausmachen, da sonst die Cl-Atome sich mit dem Parawasser-

stoff umsetzen würden, was eine Abnahme der Parawasserstoffmenge zur Folge hätte, die nicht beobachtet wurde.

Die einfache Reaktionsweise von CCl_4 bei diesen Versuchen erlaubt es, später zwischen den einzelnen Versuchen mit anderen Gasen die Konzentration der H-Atome im einströmenden Wasserstoff durch die Messung der bei der CCl_4-Reaktion entstehenden Chlorwasserstoffmenge zu bestimmen.

CH_2Cl_2. In charakteristischer Weise abweichend verhielt sich das Dichlormethan. Wie aus dem in Tabelle 1 aufgeführten Versuch ersichtlich ist und sich in einer Reihe weiterer Versuche bestätigt hat, ist die Chlorwasserstoffmenge, die hier entsteht, nur etwas mehr als halb so gross wie sie entsprechend den eingeführten H-Atomen sein sollte. Der nicht zu HCl umgesetzte Anteil der H-Atome muss eine andere Gasreaktion eingehen, da eine Umwandlung des Parawasserstoffes auch hier nicht beobachtet worden ist. Da auch hier nur geringe Mengen Methan gebildet werden, so ist als Reaktionsprodukt wohl der Wasserstoff anzusprechen, dessen Entwicklung man bei der Reaktion beobachten kann. Die Messung zeigt, dass hierbei für jedes in dieser Gasreaktion verbrauchte H-Atom ein H_2-Molekül auftritt.

Die einfachste Deutung für diesen Befund liegt darin, dass alternativ zwei Gasreaktionen eintreten:

$$CH_2Cl_2 + H = HCl + CHCl_2,$$
$$CH_2Cl_2 + H = H_2 + CHCl_2,$$

wobei die erstere etwas grössere Geschwindigkeit hat als die letztere. Die Aktivierungswärme beider Umsetzungen liegt unterhalb 5800 cal.

$CHCl_3$. Es sei auch noch eine Messung an Chloroform angeführt (siehe Tabelle 1), bei der sich diese Substanz ganz ähnlich wie Dichlormethan verhielt. Da die einzelnen gemessenen Variabeln (HCl- und H_2-Bildung) untereinander in Einklang stehen, so liefert dieser Versuch eine Stütze dafür, dass es sich um ein dem CH_2Cl_2 analoges Verhalten handelt, dass also die Reaktionen

$$CHCl_3 + H = HCl + CHCl_2,$$
$$CHCl_3 + H = H_2 + CCl_3$$

mit annähernd gleich grosser Geschwindigkeit auftreten. Die Aktivierungswärme ist kleiner als 4300 cal.

CH_3Cl. Das Methylchlorid nimmt zunächst darin eine Sonderstellung ein, dass hier die Umsetzung mit den H-Atomen langsam genug vor sich geht, um eine Umwandlung des Parawasserstoffes auf-

kommen zu lassen. Diese wurde in fünf Versuchen nachgewiesen. Die Umwandlung war deutlich geringer (etwa halb so gross) als ohne Zusatz von Methylchlorid. Dennoch können wir nicht auf eine Gasreaktion von Methylchlorid schliessen, weil sich die in Anwesenheit von Methylchlorid festgestellte Lebensdauer nicht umgekehrt proportional zum Partialdruck von Methylchlorid verhielt, ja sogar überhaupt keinen Abfall bei wachsendem Partialdruck dieses Reaktionspartners zeigte.

Wir halten also die Gasreaktion zwischen H-Atom und Methylchlorid für nicht nachgewiesen und führen die Abkürzung der Lebensdauer der H-Atome durch das Methylchlorid auf eine Wandreaktion zurück, die die Rekombination der H-Atome an der Wand beschleunigt und zum Teil wohl auch H-Atome verzehrt.

Die Untersuchung der Reaktionsprodukte weist in der Tat darauf hin, dass eine dem Charakter der Wandreaktion entsprechende, wenig reproduzierbare Umsetzung vorliegt. Die gebildete HCl-Menge liegt meistens erheblich unter der Äquivalenz der H-Atome. Bei sehr hohen Partialdrucken konnte die Umsetzung bis auf ein Viertel der H-Atome gebracht werden.

In Übereinstimmung mit der Annahme, dass keine nennenswerte chemische Umsetzung vor sich geht, steht auch der Befund, dass die Reaktion keine nachweisbare Menge Wasserstoff entwickelt und auch nur sehr geringfügige Spuren Methan auftreten.

Das Methylchlorid reagiert also im Gasraum zu langsam, um bei der bisher benutzten Versuchstemperatur im Gasraum gemessen zu werden. Die Aktivierungswärme der Reaktion:

$$CH_3Cl + H = HCl + CH_3$$

oder

$$CH_3Cl + H = H_2 + CH_2Cl$$

ist grösser als 7200 cal.

CH_3Br. Während die bisher beschriebenen Versuche ein ziemlich einheitliches Bild ergeben, treten bei Methylbromid Erscheinungen auf, die wir zur Zeit nicht deuten können, und es entsteht dadurch eine gewisse Unsicherheit, ob die Deutung der obigen Versuchsergebnisse bereits bindend ist.

Die Umwandlung des Parawasserstoffes ist in drei Versuchen geprüft worden, die, obwohl sie etwas streuen, doch die Folgerung zulassen, dass die Umwandlung durch Methylbromid vollkommen gehemmt ist. Methylbromid verbraucht also die H-Atome in einer Reaktion, die „zu schnell“ verläuft.

Als Reaktionsprodukte treten auf: Wasserstoff, Bromwasserstoff und Methan, das letztere in erheblich grösserer Menge als bei den vorangehend beschriebenen Stoffen. In den drei in bezug auf alle Reaktionsprodukte untersuchten Fällen war jedesmal das Methan in einer dem Bromwasserstoff etwa äquivalenten Menge vorhanden. Die durch flüssige Luft nicht kondensierbare Menge Gas war etwa um den Methanbetrag grösser als die Wasserstoffmenge, die beim Verschwinden der H-Atome durch Rekombination ($H+H=H_2$) entstehen würde. Dabei zeigte sich ein deutlicher Gang in Richtung der Zunahme der Methan- und Bromwasserstoffmenge bei wachsendem Methylbromid-Partialdruck.

Aus dem Befund können wir zunächst nur schliessen, dass Methylbromid mit H-Atomen eine Gasreaktion eingeht, deren Aktivierungswärme kleiner ist als 3200 cal.

CH_3J und C_2H_5J. Für Methyljodid ist lediglich festgestellt worden, dass es in erheblichem Umfange, nämlich etwa zur Hälfte der Äquivalenz der H-Atome, Jodwasserstoff liefert (vgl. Tabelle 3). Daneben entsteht in etwa zehnmal kleinerer Menge elementares Jod. Bei Äthyljodid ergab sich dasselbe Bild. Auch erhebliche Mengen Methan wurden im Reaktionsprodukt festgestellt. Die Hemmung der Parawasserstoffumwandlung ist eine vollständige ($q < 4500$).

Die Messungen an den Jodalkylen zeigen, dass auch diese Körper ebenso wie Methylbromid mit H-Atomen eine schnelle Gasreaktion eingehen.

HBr. Um mit unserer Anordnung auch eine Verbindung zu prüfen, bei der verschiedene Komplikationen wegfallen, die bei den Alkylen auftreten können, haben wir als besonders einfache Verbindung auch noch HBr untersucht. Entsprechend dem Mechanismus der Gasreaktion:

$$HBr + H = H_2 + Br$$

sollten H_2 und Br_2 in äquivalenter Menge auftreten, die gleich der Anzahl der eingeführten H-Atome ist. Das hat sich insofern bestätigt, als die auftretende H_2-Menge in guter Übereinstimmung war mit der anderweitig festgestellten H-Atommenge (siehe Tabelle 2). Dagegen ist stets nur viel weniger Brom gefunden worden, was auf einem Verlust durch Umsetzung mit Quecksilber beruhte, das in derselben Falle ausgefroren wurde. Auf eine entsprechende apparative Änderung zur Vermeidung dieser Störung ist verzichtet worden, da der Punkt zunächst kein ausreichendes Interesse bot. In drei Versuchen wurde

festgestellt, dass Bromwasserstoff die Parawasserstoffumwandlung unter den bisher geprüften Umständen vollkommen hemmt. Das steht in Übereinstimmung mit den Folgerungen, die aus der Bromwasserstoffbildung gezogen wurden[1]), nämlich dass die Aktivierungswärme der Reaktion

$$HBr + H = H_2 + Br$$

kleiner als 3000 cal ist.

8. Diskussion der Ergebnisse.

Obwohl wir aus der obigen Untersuchung der Alkylhalogenide nur wenige bestimmte Schlüsse ziehen, wollen wir doch den Sachverhalt, wie er sich aus dem jetzigen Stand der Untersuchung darstellt, kurz kennzeichnen:

Das Reaktionsvermögen des mehrfach chlorierten Methans ist erheblich höher als das des Methylchlorids. Sehr merkwürdig ist dabei, dass nicht nur die Reaktivität des Halogens, sondern auch die des am gleichen Kohlenstoff sitzenden Wasserstoffes durch die mehrfache Chlorierung eine Erhöhung erfährt, und dass die beiden alternativen Reaktionsweisen (primäre Bildung von HCl und die von H_2) mit annähernd gleicher Wahrscheinlichkeit eintreten. Es ist, als ob durch die mehrfache Chlorierung zu Dichlormethan und weiter zu Chloroform das ganze Molekül aufgelockert würde.

Wenn sich dieses bei weiterer Untersuchung bestätigt und sich dabei auch das fast konstante und nahe an der Einheit liegende Verhältnis der beiden Reaktionsmöglichkeiten als zutreffend erweist, müsste man eigentlich annehmen, dass sich zunächst ein Komplex CH_3Cl_2 bzw. CH_2Cl_3 bildet, der dann mit gleicher Chance unter Abspaltung von HCl bzw. H_2 zerfällt.

Für Methylbromid ergibt sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich höher ist als bei Methylchlorid.

Es ist erstaunlich, dass beim Methylbromid die Summe der gefundenen Reaktionsprodukte nicht der Zahl der eingeführten Wasserstoffatome entspricht, obwohl man aus dem Fehlen einer Parawasserstoffumwandlung schliessen muss, dass die H-Atome sehr schnell nach dem Eintritt in den Reaktionsraum verbraucht sind. Auch dieser Befund würde durch die Annahme einer Bildung eines Komplexes CH_4Br gut erklärt, der (jedenfalls bei niedrigen Methylbromid-Partial-

---

[1]) Vgl. M. BODENSTEIN, Ergebn. d. exakt. Naturw. 1, 206. 1922 und die dort angegebene Literatur.

drucken) grösstenteils schliesslich unter Bildung von einem Wasserstoffmolekül auf zwei verbrauchte H-Atome (etwa: $CH_5Br + CH_4Br = 2\,CH_3Br + H_2$) abreagiert. Für die Erklärung der CH_4- und HBr-Bildung sind allerdings unter dieser Voraussetzung sehr differenzierte Annahmen zu machen, deren Formulierung uns nach dem spärlichen bisher vorliegenden Material noch nicht gerechtfertigt erscheint.

Die bisher gefundenen Resultate liefern einen Anhaltspunkt zum Vergleich des Reaktionsvermögens zwischen atomarem Wasserstoff und Natriumdampf. Die hier gefundenen Reihenfolgen stehen durchaus im Einklang mit den beim Natriumdampf beobachteten. Dies scheint uns besonders bemerkenswert bezüglich der Reihenfolge der Reaktivität der mehrfach chlorierten Methane, denn zu dieser beim Natriumdampf sehr ausgesprochenen Abstufung besteht bei den gewöhnlichen chemischen Beobachtungen kein Parallelismus. Was die Grösse der Abstufung anlangt, so bezeugen unsere Versuche eine Differenz der Aktivierungswärmen zwischen dem Methylchlorid einerseits und den mehrfach chlorierten Halogenen andererseits von mindestens 1400 cal. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit ist für Methylchlorid und Dichlormethan mit Natriumdampf bei 260° C etwa 10, was einer Differenz der Aktivierungswärmen von 2500 cal entsprechen würde.

Die Differenz der Aktivierungswärmen zwischen Methylchlorid und Methylbromid beträgt nach unseren Messungen mindestens 4000 cal. Mit Natriumdampf reagiert Methylbromid 100 mal so schnell als Methylchlorid, was etwa 5000 cal Unterschied in der Aktivierungswärme bedeutet. In beiden Fällen ist also bisher nur ersichtlich, dass die Abstufung bei der Reaktion mit Wasserstoffatomen jedenfalls nicht erheblich kleiner ist als bei der mit Natriumatomen.

Was den Absolutwert der Reaktionsgeschwindigkeit anlangt, so kann nur bemerkt werden, dass die oberen und unteren Grenzen der Aktivierungswärmen, die für die Reaktion mit H-Atomen festgestellt worden sind, die Möglichkeit zulassen, dass die Aktivierungswärmen bei der H-Atomreaktion nicht sehr von denen verschieden sind, die bei der Umsetzung mit Natriumdampf auftreten.

9. Vergleich mit früheren Untersuchungen.

Wir haben den Vergleich mit früheren Untersuchungen bis hierher zurückgestellt, da es uns wegen der methodischen Unterschiede vor der ausführlichen Schilderung unserer Versuche schwierig erschien, die Beziehung zu früheren Arbeiten anzuknüpfen.

Am meisten berührt sich diese Arbeit mit der Arbeit von H. M. CHADWELL und T. TITANI[1]), die aus ihren Messungen ebenfalls geschlossen haben, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der H-Atome in der homologen Reihe CH_3Cl–CH_3Br–CH_3J zunimmt. Doch ist es fraglich, wie weit dabei die Gasreaktion erfasst wurde. Dass Wandreaktionen zwischen H-Atomen und Methylhalogeniden vorkommen, hat sich bei uns im Falle des Methylchlorids gezeigt. Für diesen Fall ergibt sich wohl auch, dass die von CHADWELL und TITANI gemessene Reaktion keine Gasreaktion sein konnte, da in einer Reaktionszone von einigen Zentimetern (bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 7 m/sec) und einer Temperatur von 112° nach unseren Befunden eine Umsetzung im Gasraum nicht stattfindet.

Zusammenfassung.

1. Es wird hier eine Methode erprobt, um die Geschwindigkeit der Gasreaktionen von H-Atomen zu messen. Zwar ist es uns nicht gelungen, bestimmte Zahlenwerte zu erhalten, sondern nur untere bzw. obere Grenzen für die Aktivierungswärmen, doch zeigen die Versuche bereits, dass die Methode prinzipiell brauchbar ist.

2. Die Methode verwirklicht folgendes Prinzip: In einem Raum, in dem sich ein von H-Atomen angreifbares Gas befindet, fliesst durch eine Düse ein Wasserdampfstrom, der einen kleinen Prozentsatz an H-Atomen mitführt. Durch dauernde Erneuerung des Reaktionspartners der H-Atome wird vor der Düsenmündung (im Gasraum) eine stationäre Reaktionszone aufrecht erhalten. Gemessen werden 1. die Anzahl (N) der H-Atome in der Reaktionszone durch die Umwandlung beigemengten Parawasserstoffes, 2. die Anzahl (n) eingeführter H-Atome durch die Reaktionsprodukte, 3. die Konzentration des Reaktionspartners der H-Atome (c). Dann ist die Geschwindigkeitskonstante

$$k = \frac{n}{Nc}\,.$$

3. Unsere bisherigen Messungen sind so ausgeführt worden, dass nur Reaktionen, deren Aktivierungswärme $q > 2800$ cal und < 7200 cal ist, bestimmt werden konnten. Da bei keiner der bisher untersuchten Substanzen die Aktivierungswärme in demjenigen Intervall lag, dessen Messung unter den gewählten Versuchsbedingungen möglich war,

[1]) H. M. CHADWELL und T. TITANI, J. Am. chem. Soc. 55, 1363. 1933. Vgl. auch die bei diesen Autoren verarbeitete frühere Literatur, insbesondere K. F. BONHOEFFER und E. BOEHM, Z. physikal. Ch. 119, 385. 1926.

konnten nur innerhalb des oben angegebenen Bereiches liegende untere bzw. obere Grenzen für die Aktivierungswärmen angegeben werden.

Eine nicht unerhebliche Erweiterung des angegebenen Messbereiches kann mit einfachen Mitteln erreicht werden.

4. Methylchlorid reagiert im Gasraum innerhalb von etwa $2 \cdot 10^{-2}$ sec nicht nachweisbar mit *H*-Atomen. Die Reaktion ist für unsere Messung „zu langsam", Aktivierungswärme grösser als 7200 cal.

5. Mehrfach chlorierte Methane, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, reagieren viel schneller als CH_3Cl. Als obere Grenzen der Aktivierungswärmen wurden bestimmt: 5800 cal für CH_2Cl_2, 4300 cal für $CHCl_3$, 3200 cal für CCl_4. Es scheint, dass durch die mehrfache Substitution das ganze Molekül aufgelockert wird, indem nicht nur das *Cl*, sondern auch das *H* angreifbarer wird. Merkwürdigerweise ist die Reaktivität von *Cl* und *H* am gleichen Kohlenstoffatom nahezu gleichgross.

6. Methylbromid reagiert schneller als Methylchlorid. Aktivierungswärme kleiner als 3200 cal. Der Reaktionsmechanismus ist noch nicht geklärt.

7. Für die Reaktion von *H*-Atomen mit C_2H_5J und *HBr* wurden 4500 bzw. 3000 cal als obere Grenze der Aktivierungswärme festgestellt.

8. Der Vergleich mit Reaktionen derselben Körper mit *Na*-Dampf ergibt, dass die Abstufung der Geschwindigkeit in der gleichen Richtung liegt. Bezüglich der Absolutwerte der Aktivierungswärmen und des Grades der Abstufung kann nur ausgesagt werden, dass die Messungen die Möglichkeit einer Übereinstimmung auf wenige 1000 cal zwischen den *H*-Atom- und *Na*-Dampfreaktionen zulassen.

Unserem technischen Assistenten, Herrn K. Hauschild, danken wir herzlichst für seine wertvolle Mitarbeit. Er hat den Aufbau der Apparatur ausgeführt und uns wesentliche Hilfe bei der Ausführung der Versuche geleistet. Herr Hauschild hat auch anlässlich dieser Arbeit neuartige Ventile konstruiert zur genauen Regelung von Gasströmen in einem grossen Strömungsintervall; eine Beschreibung dieser Ventile wird von ihm an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Für die Bewilligung von 20 Liter flüssigen Wasserstoffes danken wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft. Der flüssige Wasserstoff wurde im Kältelaboratorium der physikalisch-technischen Reichsanstalt hergestellt, wofür wir dem Leiter des Kältelaboratoriums, Herrn Oberregierungsrat Dr. Meissner, zu grossem Dank verpflichtet sind.

Über die Natur des elektrischen Leitvermögens von α-Silbersulfid. II[1]).

Von

Carl Wagner.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 29. 9. 33.)

Die in Mitteilung I eingeführte Annahme einer überwiegenden Elektronenleitung im $\alpha-Ag_2S$ und die Deutung der scheinbaren Gültigkeit des FARADAYschen Gesetzes durch sekundäre Diffusionsvorgänge wird durch weitere Versuche bestätigt.

1. Problemstellung.

In Mitteilung I wurde gezeigt, dass die bisherigen Beobachtungen an α-Silbersulfid einheitlich gedeutet werden können, wenn man annimmt, dass überwiegend Elektronenleitung vorliegt und dass der Leitfähigkeitsanteil der Silberionen relativ klein ist. Die exakte Gültigkeit des FARADAYschen Gesetzes bei Überführungsversuchen nach der TUBANDTschen Methodik kommt durch sekundäre Vorgänge zustande. Diese Auffassung wurde von W. JOST und W. RÜTER[2]) durch Versuche mit hohen Stromdichten bestätigt; hierbei wurden Abweichungen von der scheinbaren Gültigkeit des FARADAYschen Gesetzes beobachtet. Weiterhin haben auch C. TUBANDT und H. REINHOLD bei der Schaltung: Ag-Kathode | α-AgJ | α-Ag_2Te | α-Ag_2Se | α-Ag_2S | Ag-Anode erhebliche Abweichungen vom FARADAYschen Gesetz gefunden und gleichfalls im Sinne gemischter Stromleitung gedeutet[3]).

Weitere Beobachtungen werden nachfolgend mitgeteilt.

2. Überführungsversuche mit grossen α-Ag_2S-Schichtdicken.

Bei der üblichen Schaltung:

$$Ag\text{-Kathode} \mid \alpha\text{-}AgJ \mid \alpha\text{-}Ag_2S \mid Ag\text{-Anode} \tag{1}$$

findet nach Mitteilung I[4]) folgender Elektrolyseverlauf statt. Für je 1 FARADAY Strom wandert 1 Äquivalent Silberionen in AgJ von rechts nach links und wird an der Kathode entladen. Durch die Grenzfläche α-AgJ | α-Ag_2S wandert ebenfalls 1 Äquivalent Silberionen. Im α-Ag_2S

[1]) Mitteilung I: C. WAGNER, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 42. 1933. [2]) W. JOST und W. RÜTER, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 48. 1933. [3]) C. TUBANDT, Z. Elektrochem. **39**, 500. 1933. C. TUBANDT und H. REINHOLD, Z. physikal. Ch. (B), im Druck. [4]) C. WAGNER, loc. cit., Abschn. 2.

wandert primär nur ein kleiner Bruchteil an Silberionen von rechts nach links, während der restliche Stromanteil von Elektronen mit entgegengesetzter Bewegungsrichtung übernommen wird. An der Grenzfläche α-AgJ | α-Ag_2S tritt also ein gewisses Defizit von Silberionen + Elektronen, d. h. von neutralem Silber auf. Infolge des so entstehenden Konzentrationsunterschiedes setzt dann ein sekundärer Diffisionsvorgang ein, d. h. es wandern Silberionen + Elektronen von der Anode zur Grenzfläche α-AgJ | α-Ag_2S. Die maximale Transportgeschwindigkeit der Sekundärdiffusion[1]) wird erreicht, wenn an der Phasengrenzfläche α-AgJ | α-Ag_2S das chemische Potential des Silbers soweit erniedrigt ist, dass dort elementarer Schwefel auftritt.

Abweichungen vom FARADAYschen Gesetz sind zu erwarten, wenn die Sekundärdiffusion mit geringerer Geschwindigkeit verläuft, als der primären Stromstärke entspricht. Dies kann unter folgenden Bedingungen erreicht werden.

a) Hohe Stromdichte (vgl. W. JOST und H. RÜTER, loc. cit.).

b) Da die Geschwindigkeit des sekundären Diffusionsvorganges umgekehrt proportional der Schichtdicke an α-Ag_2S ist, sind gleichermassen bei grosser Ag_2S-Schichtdicke Abweichungen vom FARADAYschen Gesetz vorhanden, wie nachfolgend gezeigt wird.

Ein Vorversuch mit normaler Stromdichte (0·007 A auf 0·19 cm²) bei 1 cm Schichtdicke an α-Ag_2S (gepresster Zylinder) ergab scheinbare Gültigkeit des FARADAYschen Gesetzes.

Tabelle 1.
Überführungsversuche mit 8·4 cm α-Ag_2S-Schichtdicke.
(Temperatur: 220° C.)

Versuch Nr.	Silberabscheidung im Coulometer (mg)	Gewichtsabnahme der Anode (mg)
1	83	22
2	88	24

[1]) Die Geschwindigkeit der Sekundärdiffusion kann theoretisch berechnet werden; vgl. C. WAGNER, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 25. 1933, Gleichung (25). Hieraus ergibt sich die obere Grenzstromstärke i_{max} (Amp.) für die scheinbare Gültigkeit des FARADAYschen Gesetzes:

$$i_{max} \cong \frac{q}{\Delta \xi} \cdot \bar{\varkappa}_{Ag^{\cdot}} \cdot E_0 \text{ (Volt)}$$

(q Querschnitt, $\Delta \xi$ Länge der $\alpha - Ag_2S$-Schicht; $\bar{\varkappa}_{Ag^{\cdot}}$ [$Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$] mittlere Teilleitfähigkeit der Silberionen im $\alpha - Ag_2S$; E_0[Volt] EMK einer Kette mit reiner Ionenleitung zur Ermittelung der Affinität $2\,Ag + S = Ag_2S$).

Weitere Versuche wurden mit gleicher Stromdichte aber mit 8·4 cm Ag_2S-Schichtdicke (15 Zylinder) ausgeführt. Die Gewichtsabnahme der Silberanode betrug hierbei nur etwa $^1/_4$ des nach dem FARADAYschen Gesetz berechneten Betrages (Tabelle 1).

Bei diesen Versuchen wurde gleichzeitig auch ein entsprechender Gewichtsverlust des α-Ag_2S-Zylinders an der Grenzfläche zum α-AgJ beobachtet, da die durch das α-AgJ abgewanderten Silberionen nur zum Teil durch primäre und sekundäre Silberionenwanderung von der Anode ergänzt worden sind. Die übrigen α-Ag_2S-Zylinder waren praktisch gewichtskonstant geblieben.

Zwei weitere Versuche wurden in folgender Schaltung ausgeführt:

$$Ag\text{-Kathode} \mid \alpha\text{-}AgJ \mid \alpha\text{-}Ag_2S \mid \alpha\text{-}AgJ \mid Ag\text{-Anode}. \qquad (2)$$

Bei gleicher Stromstärke und Schichtdicke an α-Ag_2S wie oben entsprachen die Gewichtsänderungen von Kathode und Anode durchaus dem FARADAYschen Gesetz und die α-Ag_2S-Zylinder waren praktisch gewichtskonstant geblieben. Eigentlich hätte bei diesem Versuch elementarer Schwefel an der Phasengrenzfläche α-$AgJ \mid \alpha$-Ag_2S (links) sowie elementares Silber an der Phasengrenzfläche α-$Ag_2S \mid \alpha$-AgJ (rechts) entstehen sollen. Offenbar kann aber das chemische Potential des Silbers μ_{Ag} im α-Ag_2S beträchtlich über den Wert der reinen Metallphase steigen, ohne dass eine Ausscheidung erfolgt, solange Keime fehlen[1]). Infolgedessen ist es möglich, dass das Gefälle des μ_{Ag} und damit auch die sekundäre Diffusionsgeschwindigkeit erheblich grösser werden kann, als bei Gegenwart von metallischem Silber (und elementarem Schwefel) als Nachbarphasen beobachtet wird.

3. Elektrolyseversuche mit Silberansatzstück.

Weitere Versuche (mit normaler Stromdichte und Schichtdicke) wurden nach der Schaltung in Fig. 1 ausgeführt. Wenn in der α-Ag_2S-Phase eine sekundäre Diffusion von Silberionen + Elektronen an die Grenzfläche α-$Ag_2S \mid \alpha$-AgJ stattfindet, ist offenbar die Herkunft von den Silberstücken I (Anode) und II (isoliert) im wesentlichen gleich wahrscheinlich. Bei Elektrolyseversuchen (vgl. Tabelle 2) wurde entsprechend gefunden, dass die Silberstücke I und II ungefähr gleich-

---

[1]) Erhebliche Übersättigungen für die Neubildung einer Metallphase sind auch sonst vielfach beobachtet worden. Vgl. z. B. M. VOLMER, Z. Elektrochem. **35**, 555. 1929.

mässig an Gewicht verlieren[1]); die Summe der Gewichtsabnahme entspricht dem FARADAYschen Gesetz.

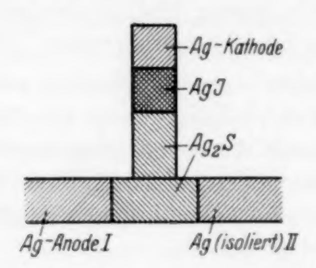


Fig. 1. Schaltung für Elektrolyse mit Silber-Ansatzstück. Die einzelnen Zylinder (5 mm ⌀) wurden in einem Glasrohr-⊤-Stück geführt und durch Stahlfedern und Messingkappen zusammengehalten.

Tabelle 2. Elektrolyseversuche mit Schaltung nach Fig. 1. (Stromdichte 0·007 A auf 0·19 cm²; Temperatur etwa 235° C.)

Nr.	Gewichtsabnahme (mg) von Silberstück			Silbermenge (mg) im Coulometer
	I	II	I + II	
1	25	33	58	59
2	26	35	61	61
3	25	34	59	60

[1]) Analoge Effekte wurden bereits von W. JOST (Z. physikal. Ch. (B) **16**, 129. 1931) beobachtet.

Jena, Physikalisch-chemische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität.

Autorenregister von Band 23.